

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DE DESGASIFICACIÓN EN MATERIALES PLÁSTICOS PARA UN
PORTALÁMPARAS DE ILUMINACIÓN AUTOMOTRIZ**

Por

CARLOS MAURICIO BUENO JIMENEZ

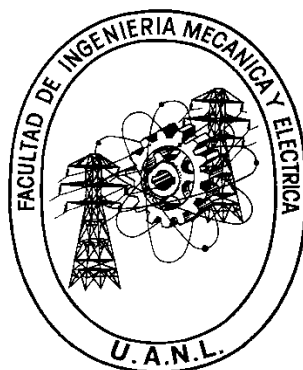
**EN OPCIÓN AL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AUTOMOTRIZ**

**Proyecto conjunto
MCIA-CEMM MEX-CIQA**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

MARZO 2019

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DE DESGASIFICACIÓN EN MATERIALES PLÁSTICOS PARA UN
PORTALÁMPARAS DE ILUMINACIÓN AUTOMOTRIZ**

Por

CARLOS MAURICIO BUENO JIMENEZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AUTOMOTRIZ

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

MARZO 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "ESTUDIO DE DESGASIFICACIÓN EN MATERIALES PLÁSTICOS PARA UN PORTALÁMPARAS DE ILUMINACIÓN AUTOMOTRIZ" realizada por el alumno(a) "CARLOS MAURICIO BUENO JIMENEZ", con número de matrícula 1880617, sea aceptada para su defensa como opción al grado de "MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AUTOMOTRIZ"

El Comité de Tesis



Dra. Flor Esthela Palomar Pérez
Asesor

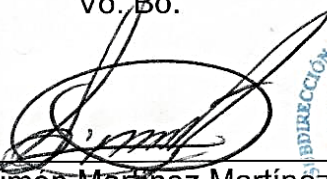


Dr. Ernesto Hernández Hernández
Revisor



M.C. Jesús Anselmo Moreno Armendáriz
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirección de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, febrero 2019

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo brindado en mis estudios de postgrado a si mismo agradezco a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar este proyecto de tesis.

A la empresa CEMM MEX por la confianza y oportunidad de permitirme trabajar en este tema de investigación e interés para la empresa, de igual manera al ingeniero Jesús Anselmo Moreno Armendáriz y a todas las personas involucradas para hacer posible este proyecto.

A mi asesor la Dra. Flor Esthela Palomar Pérez, por su apoyo, orientación y conocimientos compartidos, y agradezco a la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Automotriz (MCIA) por haber contribuido en mi formación profesional en el postgrado.

Al programa Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO), que forma parte del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) que me apoyaron en infraestructura y dieron las herramientas necesarias para desarrollar el proyecto. Especialmente al Dr. Ernesto Hernández Hernández, en quien he encontrado una gran amistad el cual siempre me ha apoyado y orientado a lo largo de esta investigación.

A todos los que pusieron un granito de apoyo en este proyecto, GRACIAS.

DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico con mucho cariño a mi familia, especialmente a mi abuelo, por ser mi ejemplo, de quien aprendí a ser paciente y firme en mis decisiones, y también por los valores que siempre me han inculcado.

Índice

RESUMEN.....	1
Capítulo 1.- Introducción	3
1.1.- Introducción	3
1.2.- Problemática	4
1.3.- Hipótesis	4
1.4.- Objetivos	5
1.4.1.- Objetivo general.....	5
1.4.2.- Objetivos específicos	5
1.5.- Justificación	6
1.6.- Delimitaciones del trabajo	6
Capítulo 2.- Estudios realizados para la medición de desgasificación en materiales	7
2.1.- Introducción	7
2.2.- Antecedentes	7
2.3.- Mecanismo de desgasificación en materiales plásticos	10
Capítulo 3.- Portalámparas y faro de iluminación automotriz	13
3.1.-Introduccion	13
3.2.- Fenómeno de condensación por humedad relativa (RH) en un faro de iluminación automotriz	17
Capítulo 4.- Ciencia de los polímeros	22

4.1.- Introducción	22
4.2.- Clasificación de los polímeros	23
4.3.- Poliamidas (PA), termoplástico de ingeniería	24
4.4.- Poliamidas 46.....	26
4.5.- Influencia de la estructura y cristalinidad en las propiedades de las poliamidas (PA).....	27
4.6.- Fibra de vidrio.....	30
4.7.- Polímero de cristal líquido termotrópico (LCP)	32
4.7.1.- Poliésteres aromáticos	34
4.8.- Polieterimida (PEI)	35
Capítulo 5.- Degradación y descomposición térmica en materiales plásticos	37
5.1.- Introducción	37
5.2.- Compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en materiales plásticos.....	42
5.2.1.- Evolución de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como resultado de la descomposición térmica en poliamidas.....	44
5.2.2.- Evolución de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como resultado de la descomposición térmica en polímeros de cristal líquido.	47
5.2.3.- Evolución de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como resultado de la descomposición térmica en polieterimida	49
5.3.- Efecto de la temperatura de transición vítrea (Tg) en la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en materiales plásticos.....	51

Capítulo 6.- Desarrollo de la metodología	54
6.1.- Etapa 1.- Pruebas físicas: perfiles de temperatura en servicio de vida del portalámparas	56
6.1.1.- Perfil de temperaturas internas de un faro de iluminación automotriz en servicio de vida	56
6.1.2.- Perfil de temperaturas internas de la prueba de desgasificación de la SAE/USCAR-15	61
6.1.3.- Medición de temperaturas mínimas de la condensación de VOCs de materiales plásticos: PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10	65
6.2.- Etapa 2.- Caracterización térmica: rendimiento del material plástico a la desgasificación por degradación térmica	70
6.2.1.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	70
6.2.2.- Análisis Termogravimétrico (TGA): dinámico (temperatura ambiente a 800°C) e isotérmico (a 220°C).....	71
6.2.3.- Espectroscopia de Ultra Violeta Visible (U-Vis)	72
6.2.4.- Cromatografía de gases (GSC)	74
Capítulo 7.- Análisis y discusión de resultados	75
7.1.- Etapa 1.- Resultados de las pruebas físicas: perfiles de temperatura en servicio de vida del portalámparas	75
7.1.1.- Resultados del perfil de temperaturas internas de un faro de iluminación automotriz en servicio de vida	75

7.1.2.- Resultados del perfil de temperaturas internas de la prueba de desgasificación de la SAE/USCAR-15	77
7.1.3.- Resultados de la medición de temperaturas mínimas de la condensación de VOCs de materiales plásticos: PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10.....	80
7.2.- Etapa 2.- Resultados de la caracterización térmica: rendimiento del material plástico a la desgasificación por degradación térmica	83
7.2.1.- Resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	83
7.2.2.- Resultados del análisis termogravimétrico (TGA dinámico)	86
7.2.3.- Resultados del análisis Termogravimétrico (TGA isoterma)	92
7.2.4.- Resultados de espectroscopia de Ultra Violeta Visible (U-Vis).....	94
7.2.5.- Resultados de cromatografía de gases (GC/MS)	96
Capítulo 8.- Conclusiones y recomendaciones	105
8.1.- Conclusiones	105
8.2.- Recomendaciones	106
Referencias	108
Índice de Figuras	116
Índice de Tablas	124

RESUMEN

La industria automotriz cada vez requiere componentes plásticos con mayor desempeño en sus propiedades térmicas y mecánicas capaces de mejorar su comportamiento ante la degradación para incrementar su ciclo de vida en servicio. En el área de iluminación automotriz, la presencia de emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) se produce cuando el portalámparas se expone a temperaturas superiores a los 100°C. Estos VOCs se condensan sobre la superficie del faro, lo cual reduce su transmitancia afectando negativamente la visibilidad del conductor.

La empresa CEMM MEX S.A. de C.V, se especializa en la fabricación de productos de interconexión e iluminación exterior para la industria automotriz, como son arneses, portalámparas y conectores automotrices fabricados principalmente con materiales plásticos. El presente trabajo se enfocó al estudio de manera sistemática el rendimiento a la desgasificación de los materiales plásticos para la fabricación de sus portalámparas: poliamidas 46 sin refuerzos (PA46) y PA con 15% de refuerzo de fibra de vidrio (PA46 GF15); un tipo de poliéster aromático denominado polímero de cristal líquido (LCP) con 30% de refuerzo en mineral y la polieterimida con 10% de fibra de vidrio (PEI GF10), este último material seleccionado para la investigación por su temperatura de transición vítrea superior a 200°C.

Adicionalmente, se evaluaron los perfiles de temperatura directamente sobre un faro de iluminación automotriz para conocer el rango de temperaturas de servicio. Se valoraron las temperaturas internas que se generan en los dispositivos de confinamiento para la prueba de desgasificación SAE/USCAR-15.

También se determinaron las temperaturas mínimas del proceso inicial de condensación de VOCs para cada material a partir de resina virgen conforme a un método interno de la empresa. Las propiedades térmicas de los materiales se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), se cuantificó el material volátil (% pérdida de peso) por análisis termogravimétrico (TGA), los VOCs se identificaron cualitativamente por cromatografía de gases (GC/MS) y espectroscopia de UV-vis para correlacionar la reducción de transmitancia asociado a la condensación de VOCs.

En todos los casos se encontró una reducción en la transmitancia de luz visible con la cantidad de VOCs condensados sobre el sustrato de vidrio. El PA46 mostró una tendencia a una mayor cantidad de condensación de VOCs, mostrando una transmitancia de 58.43%, seguida del PA46 GF15 de 77.99%. Mientras que el material LCP presentó una transmitancia del 88.96%, siendo entonces el PEI la muestra que presentó la menor emisión de VOCs ya que tuvo la mayor transmitancia de luz visible de 88.96%. Los principales componentes de desgasificación a 220°C fueron los siguientes: ciclopentanona y ciclohexano para PA46, tolueno, ciclohexeno y también ciclopentanona en las poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio y para LCP se identificó fenol, un derivado de ácido propanoico, palmitato de isopropil, y ftalato de bis. En las tres muestras están las señales en menor abundancia de humedad y aire, ya que predomina el nitrógeno y oxígeno, esto después de calentar las muestras.

Derivado del presente estudio se concluye la importancia de conocer el porcentaje de emisión de VOCs de los materiales plásticos utilizados para aplicaciones de iluminación automotriz. Esto permitirá hacer una selección adecuada de los materiales para fabricar componentes con un alto rendimiento y desempeño durante su tiempo de vida útil.

Capítulo 1.- Introducción

1.1.- Introducción

La exigencia en el desempeño de los componentes fabricados para la industria automotriz, cada vez es mayor e implica la mejora de aspectos relacionados a la calidad, eficiencia, durabilidad, velocidad, rendimiento o resistencia a factores externos y el cumplimiento de las normas específicas. Los plásticos no son considerados normalmente como materiales resistentes al calor; sin embargo, hay familias de polímeros con alta resistencia a temperaturas de servicio de 150°C y hasta 300°C. A pesar de que estos polímeros tienen esta alta estabilidad térmica de trabajo, hay algunos compuestos volátiles que desprenden estos materiales que afectan su desempeño durante el servicio del material.

De los materiales plásticos utilizados por CEMM MEX, se ha observado un desempeño diferente para cada material; por lo cual en el presente trabajo se busca comprender el tipo de gases que emiten estos materiales, cuantificar el efecto en la reducción de transmitancia de luz visible por condensado de gases y elaborar una metodología que permita determinar y hacer una selección adecuada de los materiales para la fabricación de los componentes eléctricos que fabrica la empresa. Esta metodología será la base para validar diversos materiales plásticos para aplicaciones de portalámparas y conectores para iluminación automotriz.



Figura 1.- Ejemplos de portalámparas y conectores para el interior y exterior de iluminación automotriz fabricados en la empresa CEMM MEX [1].

1.2.- Problemática

La empresa CEMM MEX actualmente trabaja en la manufactura de portalámparas, conectores y arneses para iluminación automotriz. La SAE/USCAR-15 es la norma que rige las especificaciones que deben cumplir los portalámparas de iluminación automotriz, en los requerimientos ambientales de la sección 6.5 desgasificación, se realiza una evaluación del componente plástico a altas temperaturas simulando las condiciones de desempeño dentro del faro mediante dispositivos de confinamiento que permiten apreciar visualmente la presencia de emisiones de gases (VOCs) de los materiales plásticos, pero no cuantificarlos. Los materiales más comunes para la fabricación de sus portalámparas usan plásticos de la familia de poliamidas (PA) y poliésteres (LCP). Las poliamidas son consideradas dentro de la clasificación de termoplásticos en la gráfica piramidal por servicio a altas temperaturas (temperatura de servicio de 90 a 150°C) como polímeros de ingeniería (ETP) con un costo unitario promedio en el mercado de 10USD/Kg. Mientras tanto, el LCP es un polímero de alto desempeño (HPP) por sus propiedades térmicas superando una temperatura de servicio mayor a 150°C con un costo promedio de 16USD/Kg.

1.3.- Hipótesis

Es posible determinar a través de experimentos sistematizados los factores que tienen influencia en la condensación de gases generado por los portalámparas en un faro de iluminación automotriz. Esto se puede lograr mediante el estudio de los materiales plásticos actuales bajo condiciones a altas temperaturas y su caracterización térmica. Con este análisis se puede hacer una selección más adecuada de los materiales plásticos que presenten una baja opacidad provocada por la emisión de gases.

1.4.- Objetivos

1.4.1.- Objetivo general

- Desarrollar una metodología que permita medir el rendimiento a la desgasificación por degradación térmica del material en un portalámparas de iluminación automotriz, relacionando el material volátil con pérdida de peso y reducción de transmitancia de luz visible por condensación de gases.

1.4.2.- Objetivos específicos

- Determinar las temperaturas internas de trabajo de un faro de iluminación automotriz.
- Identificar las temperaturas mínimas de la condensación de gases en los materiales plásticos, a partir de muestras virgen y de forma granulada de poliamidas (PA46 natural sin refuerzos, PA46 con refuerzo de 15% de fibra de vidrio), de polímero de cristal líquido (LCP con 30% de mineral) y de la polieterimida (PEI GF10).
- Evaluar las propiedades térmicas mediante análisis termogravimétrico (TGA) para cuantificar la pérdida de material volátil en porcentaje de pérdida de peso.
- Caracterizar las emisiones de gases de los materiales plásticos actuales a través de espectroscopia UV-vis para determinar el grado de condensación de VOCs correlacionándola con la reducción de transmitancia de luz visible.
- Identificar los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) de los materiales plásticos de estudio mediante cromatografía de gases a 220°C.

1.5.- Justificación

A través del presente trabajo se busca comprender e implementar técnicas de análisis para medir el rendimiento a la desgasificación de los materiales plásticos actuales y futuros que se utilizan en la fabricación de portalámparas de iluminación automotriz con el propósito de asegurar la calidad y el cumplimiento de la norma SAE/USCAR-15 desde la selección del material, que permita tomar rápidamente decisiones a la empresa y de esta manera aumentar la productividad y rendimiento de los materiales a un costo competitivo.

1.6.- Delimitaciones del trabajo

- ❖ Este trabajo no tiene como objetivo analizar el fenómeno o mecanismo de la transferencia de calor por cuestiones medio ambientales como el calor solar y la humedad del entorno, así como la influencia del motor sobre el incremento de temperaturas internas en el faro de iluminación automotriz que propicien la condensación de gases (niebla).
- ❖ Se limita al estudio de los siguientes materiales plásticos: PA46 natural sin refuerzos y PA46 con 15% de fibra de vidrio; un tipo de polímero de cristal líquido (LCP) y una polieterimida (PEI GF10) seleccionado por su elevada temperatura de transición vítrea (T_g) para la aplicación de un portalámparas, cuyo resultado es derivado de esta investigación.
- ❖ Este estudio se centra en la niebla (condensado de VOCs) que se produce en un faro de iluminación automotriz solo como resultado de la degradación del portalámparas por la exposición a altas temperaturas.

Capítulo 2.- Estudios realizados para la medición de desgasificación en materiales

2.1.- Introducción

En lo que respecta a la desgasificación en plásticos, existen técnicas que miden la desgasificación relacionando de forma simple el peso de la muestra con la pérdida de material volátil, al alterar su condición de entorno. Para sectores muy especializados, como la industria espacial, se utilizan métodos más desarrollados al utilizar equipos que someten las muestras a vacío y a grandes presiones atmosféricas para cuantificar la tasa de volatilidad, entre otros valores. Por tanto, es necesario mencionar algunos estudios que involucran métodos que permiten medir el rendimiento a la desgasificación en materiales y también conocer el mecanismo de desgasificación en materiales plásticos.

2.2.- Antecedentes

La desgasificación hace referencia a la liberación de un gas que se disolvió, atrapo o se absorbió en algún momento de un material [2]. La desgasificación puede incluir sublimación y evaporación (que son transiciones de fase de una sustancia a gas), así como la desorción, formación de grietas o aumento de volumen libre y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como resultado de las reacciones químicas intrínsecas del material. La ebullición se considera como un fenómeno separado de la desgasificación porque consiste en una transición de fase de un líquido a un vapor de la misma sustancia, sin embargo, forma parte del proceso de desgasificación.

Hay una variedad de métodos para obtener datos de desgasificación, entre ellos el más especializado es el método de prueba ASTM E595-93 (pérdida de masa total y materiales condensables volátiles recolectados de desgasificación en un ambiente de vacío). En esta prueba, una muestra del material en cuestión se coloca al vacío a una temperatura elevada durante un cierto tiempo. La masa de la muestra se mide antes y después de la prueba para obtener el porcentaje de pérdida total de masa (TML). El porcentaje de materiales condensables volátiles recolectados (CVCM)) se mide colocando una placa enfriada cerca de la muestra para recoger el material de condensación.

En 2010, un estudio por Goddard space flight center, analizó el rendimiento a la desgasificación en materiales bajo una condición de vacío, utilizando la técnica de ASTM E595-93, fundamentalmente en metales e incluyó algunas familias de polímeros con el propósito de mitigar la contaminación por gases condensados en los satélites meteorológicos. Cuyas condiciones en el espacio, como el alto vacío, la radiación de partículas, radiación ultra violeta (UV) afectan el comportamiento del material, por ejemplo, la radiación acelera la evaporación en vacío generando un problema en la lente óptica causando una pérdida de longitud de onda específica. El estudio menciona, que, durante el proceso de polimerización, los monómeros, no siempre se combinan estequiométricamente, por tanto, se obtiene un material bastante impuro, que incluye muchos fragmentos que no han reaccionado, a esto hay que sumarle los aditivos añadidos al material, como retardantes al fuego, antioxidantes, plastificantes o lubricantes de molde, etc. La desgasificación está relacionada a la pérdida de masa del material en función de la temperatura y el tiempo. El aumento de la temperatura obviamente aumenta la movilidad de los enlaces moleculares y el más débil de estos fragmentos puede iniciar la desgasificación. Los datos que obtuvieron, atribuyen a la pérdida inicial e inmediata de masa a la eliminación de gases como vapor de agua, monóxido de carbono (CO), nitrógeno (N), etc. seguidos por los compuestos de bajo peso molecular normalmente asociados con la totalidad del polímero [3].

En otro estudio de 2005, realizado por DuPont detalla el desarrollo de una metodología para la caracterización de desgasificación en elastómeros utilizados en componentes semiconductores. La metodología se basó en la técnica de análisis de gas residual (RGA) para obtener la tasa de desgasificación en función del tiempo y la temperatura, identificó y monitoreo los gases de salida en un entorno de vacío similar a los componentes. El estudio evaluó tres clases de elastómeros usados en la industria de los semiconductores; perfluoroelastómero (TFE/PMVE), fluoroelastómero (FKM-K7) y silicona (VMQ-T1). Las muestras se sometieron a un primer calentamiento (-50 a 200°C), enfriamiento (200 a -50°C) y segundo calentamiento (-50 a 330°C). Los resultados indicaron que los perfluoroelastómeros ofrecen el mejor rendimiento a la desgasificación con la cantidad más baja. El detector identificó los VOCs que se despendieron de los materiales relacionando los datos de intensidad de iones relativos durante la prueba, obteniendo para todas las pruebas la señal intensa ($M/Z = 18$) de agua (H_2O), además se obtuvo N_2 , O_2 , CO y CO_2 [4].

En 2009, DuPont evaluó las ventajas de otras técnicas, como la termogravimetría (TGA FTIR/MS), y la cromatografía de gases de cabezal (HS-GC/MS), evaluando la capacidad de la técnica, que permitan una medición en vacío, el control de la temperatura, análisis a temperatura máxima, identificación de los gases y la cuantificación de los resultados [5]. La valoración de las técnicas se resume en la tabla 1.

Tabla 1.- Comparación de técnicas para la evaluación de desgasificación en materiales [5].

Capacidad de la técnica	RGA/QMS	TGA-FTIR/MS	HS-GC/MS
Medición en vacío	Si, UHV	No, 1 ATM	No, 1 ATM
Control de temperatura	Programable	Programable	Isoterma
Temperatura máxima	330°C	1000°C	230°C
Identificación de gases	QMS (con múltiple electrón)	MS o FTIR	GC/MS
Cuantificación de resultados	Tasa de desgasificación (torr*litros/sec/cm ²)	Pérdida de masa (%)	Difícil calibración

En un estudio de 2008, por SciTech Connect, empleó una combinación de análisis termogravimétrico (TGA) y descomposición programada por temperatura (TPD) para identificar los tipos de gases emitidos, la cantidad total de desgasificación y la cinética de desgasificación del polietileno de alta densidad (HDPE) en un ambiente de vacío. El análisis cinético iso-conversional se utilizó para analizar la cinética de desgasificación y para predecir la desgasificación de HDPE a largo plazo en aplicaciones de vacío a temperatura ambiente. H₂O y C_nH_x con n tan alto como 9 y x centrado alrededor de 2n son los principales gases encontrados de HDPE, obteniendo la mayor pérdida de masa del material relacionado a la máxima desgasificación por C_nH_x de 0.21% [6].

2.3.- Mecanismo de desgasificación en materiales plásticos

En la literatura, se ha desarrollado una explicación sobre el mecanismo de desgasificación de materiales plásticos en vacío. Donde la permeación de gases a través de las paredes del material se lleva a cabo en combinación de dos procesos físicos, la disolución (solubilidad) y difusión. Primero el gas o material volátil se disuelve internamente en una zona del material sólido y posteriormente se difunde a través de las paredes internas del material. Cuando el gas llega a la superficie interna se libera al volumen de vacío. La difusión es la emisión de moléculas de gases a partir de la mayor parte del material, es decir del volumen libre o vacío y posteriormente da paso a la desorción. Esta desorción es la emisión de moléculas de gas adsorbidas a la superficie, que se puede generar por causa térmica o inducida por fotones, que aumentan la energía en las moléculas del material, por tanto, generan calor y el aumento de volumen libre en el material. Por último, esto da paso a la vaporización de material volátil, se refiere a la liberación de moléculas superficiales del propio material (ver la Figura 2) [7].

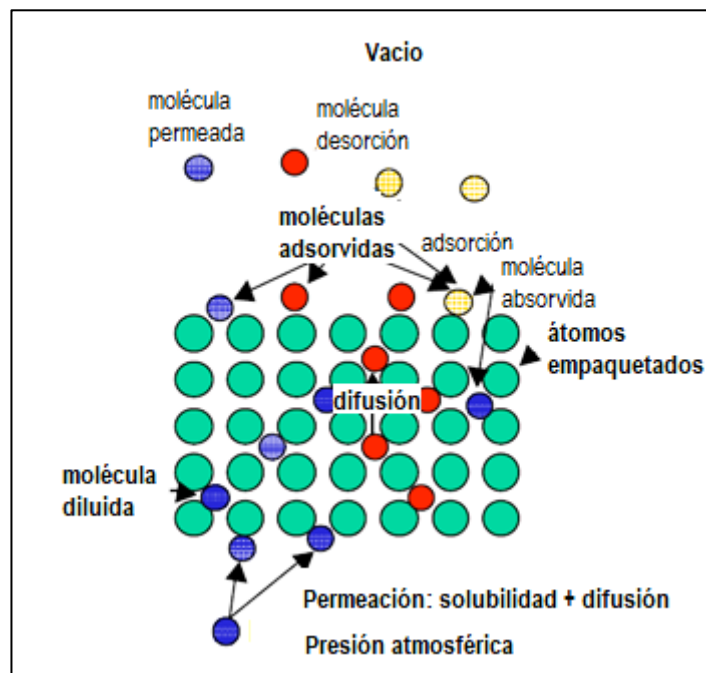


Figura 2.- Mecanismos de desgasificación de un material en vacío: el esquema representa el material volátil en forma de pequeñas moléculas transportándose a través del material hasta ser expulsado al vacío [7].

Un concepto importante es la tasa de desgasificación intrínseca de un sólido o líquido es la cantidad de gas que sale por unidad de tiempo por unidad de superficie geométrica expuesta, o por unidad de masa de la muestra, en un tiempo específico después del inicio de la evacuación. Este parámetro puede medirse también como la pérdida total de peso (%) de la muestra en función de la temperatura y el tiempo. Existe una variación significativa en las tasas de desgasificación medidas entre diferentes materiales, pero también entre las tasas publicadas para los mismos materiales, en parte debido a la cantidad de métodos diferentes utilizados para medir la desgasificación.

Para el método en vacío, establecido por ASTM E-595-93, define dos parámetros de medición, el total de masa perdida (TML) y el total de material volátil condensable (CVCM). En adición, también logra cuantificar la cantidad de vapor de agua (WVR). La pérdida de masa total (TML) de material desgasificado de un espécimen que se mantiene a una temperatura constante y presión de operación especificadas durante un tiempo específico. El TML se calcula a partir de la masa de la muestra medida antes (M1) y después de la prueba (M2) y se expresa como un porcentaje de la masa de la muestra inicial (M1) [8].

(2.1)

$$\%TML = \frac{M1 - M2}{M1} * 100$$

El material condensable volátil recolectado (CVCM), se expresa como un porcentaje de la masa del espécimen inicial y se calcula a partir de la masa de condensado (C1) determinada a partir de la diferencia en la masa condensada de la placa colector antes (C1) y después de la prueba (C2).

(2.2)

$$\%CVCM = \frac{C2 - C1}{C1} * 100$$

El vapor de agua recuperado (WVR) se calcula a partir de las diferencias en la masa de la muestra determinada después de la prueba para TML y CVCM es decir M2 y nuevamente reacondicionada a una atmósfera de humedad relativa del 50% a 23°C durante 24 h, es decir M2'. Entonces WVR se expresa como un porcentaje de la masa de la muestra inicial (M1).

(2.3)

$$\%WVR = \frac{M2' - M2}{M1} * 100$$

Por análisis termogravimétrico (TGA) expuesto en la norma ASTM E1131-08, se definen tres términos específicos para cuantificar la tasa de desgasificación o pérdida de material volátil en peso; material altamente volátil, aquí entran productos como el agua, plastificantes y compuestos de bajo punto de ebullición que se desprendan a menos de 200°C; material medianamente volátil, son materiales como resultado de la degradación del polímero entre 200°C a 750°C; material de combustión como el carbón, a partir de 750°C; y por último, el residuo, es material que no volatiliza en una atmosfera oxidante, incluyen restos de metales, material de refuerzo como la fibra de vidrio [9]. Si se desea encontrar la tasa de volatilidad a una temperatura determinada, se puede someter el material a un análisis TGA isoterma.

Capítulo 3.- Portalámparas y faro de iluminación automotriz

3.1.-Introduccion

Un portalámparas es un dispositivo que forma parte de un faro de iluminación automotriz, esta pieza conecta por un lado los cables eléctricos a través de terminales y por el otro lado se sujeta al bulbo formando un conjunto que asegure un buen contacto eléctrico [10]. El faro es un componente de alta seguridad, encargado de iluminar la trayectoria del vehículo en las condiciones de visibilidad adversas. Además, cumple la función de señalización, convenientemente la posición del vehículo, para advertir de su presencia a los demás automóviles que circulan por la misma vía ofreciendo información de dirección del vehículo y velocidad. El diseño y tipo del portalámparas viene determinado por la forma de la misma lámpara, ambos forman un conjunto con el faro como se muestra en la Figura 3 y 4.



Figura 3.- Ejemplo de un faro de iluminación automotriz con arnés y portalámparas CEMM MEX [elaboración propia].

En la Figura 4 se aprecian los componentes de un faro automotriz: la carcasa o cubierta es la parte que se fija a la carrocería del vehículo; el reflector tiene como tarea principal capturar la mayor parte posible del flujo luminoso emitido por el bulbo y dirigirlo en dirección a la carretera; y el portalámparas señalado en la Figura 3 tiene la función de sujetar y energizar el bulbo mediante las terminales, lo exponen a altas temperaturas de trabajo.



Figura 4.- Vista frontal de un faro sin la lente exterior [elaboración propia].

A continuación, se resumen los detalles de los componentes básicos de un faro.

- **Carcasa**, es la portadora de todos los componentes del faro como el cable, reflector, etc. En la Figura 4 se aprecian las abrazaderas de la carcasa para ser fijada a la carrocería del vehículo y sirve como protectora de las influencias externas (humedad, calor, etc.). Actualmente se usan termoplásticos como policarbonato (PC) y PC más ABS para su fabricación.

- **Reflector**, la primera función del reflector es capturar la mayor parte posible del flujo luminoso emitido por la lámpara y dirigirlo hacia el frente del vehículo iluminando la trayectoria a seguir, tal como se aprecia en la Figura 5. Antes, la mayoría de los reflectores se fabricaban en chapa de acero; sin embargo, hoy en día, se utilizan plásticos principalmente (distintos termoplásticos) debido a las exigencias impuestas a los faros, como p. ej. tolerancias en la fabricación, estructura, calidad de las superficies, peso, etc. Los reflectores se fabrican con una gran precisión para reproducir su forma exacta. En algunos sistemas de faros en los que las exigencias térmicas son especialmente estrictas, se utilizan también reflectores de aluminio o de magnesio.

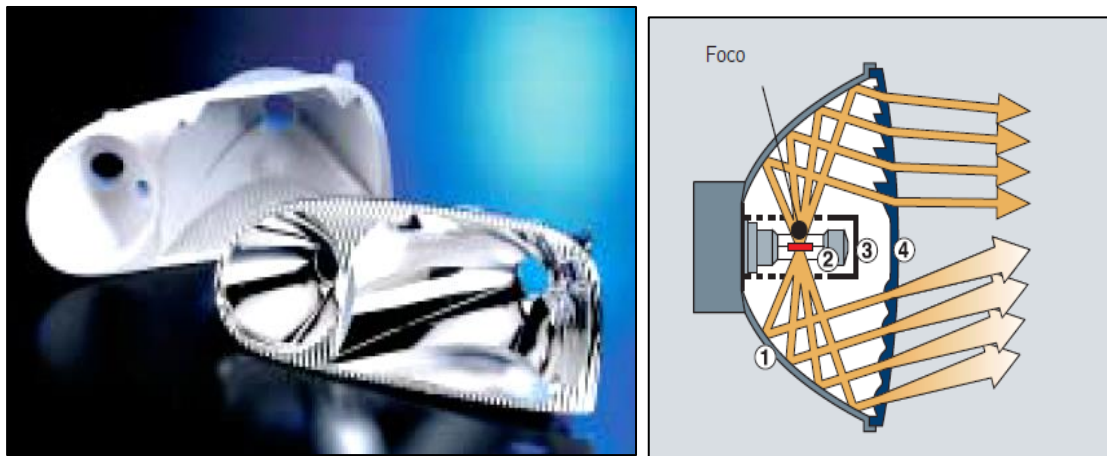


Figura 5.- Reflector: desviación de la luz a través de prismas, y dispersión de la luz a través de ópticas cilíndricas en el difusor: 1) reflector, 2) fuente luminosa, 3) pantalla de irradiación, 4) difusor [10].

- **Difusores**, los difusores con óptica de dispersión tienen la función de desviar, dispersar o concentrar el flujo luminoso capturado por el reflector, con el propósito de crear la distribución de la luz deseada, p. ej. el límite clarooscuro. Sin embargo, este antiguo concepto estándar se ha visto sustituido por sistemas sin óptica. Los difusores convencionales suelen ser de un cristal que no presente rugosidades ni burbujas. Sin embargo, debido a las estrictas exigencias cada vez se fabrican más difusores en plástico como el policarbonato (PC), este material es resistente a impactos, presenta alta ligereza, sus tolerancias en la fabricación pueden ser menores, altamente procesable para la creación de formas complejas, posee una superficie muy resistente al rayado según normativa ECE y SAE.

- **Portalámparas**, según la norma SAE / USCAR-15 se define a un portalámparas como un dispositivo para sostener un bulbo o una lámpara pequeña, creando la interface entre este mismo y el arnés del vehículo encargada de transmitir la señal para que realice determinada función en el vehículo [73]. El portalámparas en conjunto de varios componentes ensamblados permite energizar un bulbo. En la Figura 6 se ilustra cada una de las partes que componen a un portalámparas: la tapa del socket, los cables engrapados con las terminales de alimentación (+) y tierra (-) y la contraparte que sirve para fijar el portalámparas al faro y sujetar el bulbo (lámpara) donde la contraparte forma intrínsecamente parte del diseño del faro. Además, un portalámparas puede ser utilizado en un faro principal o trasero. El portalámparas está diseñado geométricamente para cumplir con la norma internacional IEC 60061-27005-105-2 [11].

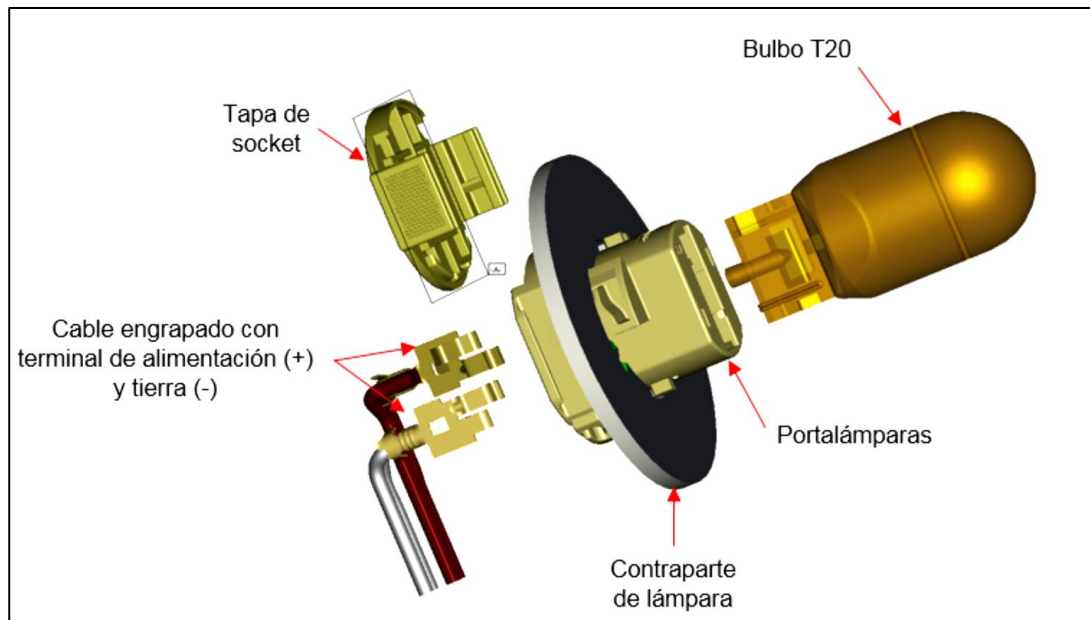


Figura 6.- Partes de un portalámparas de iluminación automotriz [1].

El desarrollo de esta investigación se centra en las resinas de PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10, las cuales se utilizan para fabricar diversos tipos de portalámparas, como los portalámparas a, b, c y d, generalmente utilizados en diferentes faros de iluminación automotriz.

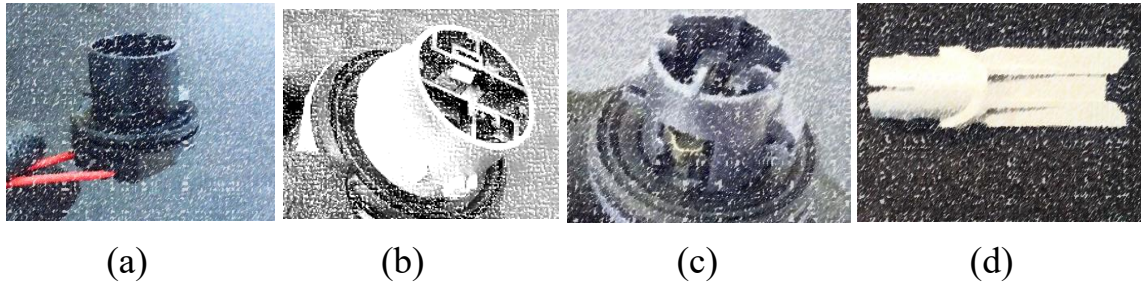


Figura 7.- Portalámparas de iluminación automotriz CEMM MEX fabricados con: a) PA46, b) PA46 GF15, c) LCP y d) PEI GF10 [elaboración propia].

3.2.- Fenómeno de condensación por humedad relativa (RH) en un faro de iluminación automotriz

Este trabajo analiza una problemática similar donde la niebla se condensa a partir de gases denominado compuestos orgánicos volátiles (VOCs) que se originan solo por la degradación térmica del material plástico del portalámparas y no por la hermeticidad del faro (aumento interno de humedad relativa RH). En esta sección, se describen los mecanismos de transferencia de calor como el fenómeno de convección que ocurre internamente en el faro entre otros factores que contribuyen a la aparición de “niebla” por la humedad.

Entre los diversos estudios [12-15], resalta el artículo “CFD Modelling of Headlamp Condensation” por Johan Brunberg y Mikael Aspelin, quienes mostraron que un faro automotriz está expuesto a variaciones térmicas junto con un bajo intercambio de aire, sumado a la posibilidad de que, entre humedad en el faro, esto incrementa el riesgo de que se forme condensación en la superficie interna de los faros. La condensación es un fenómeno que ocurre cuando el faro se somete a ambientes de calor y humedad extrema. El faro tiende a absorber las condiciones del entorno y las del compartimiento del motor. En ocasiones, esto ocasionará el empañamiento de las lentes exteriores (difusores) de los faros. Los resultados del estudio demuestran que la aparición de la niebla depende fuertemente de la distribución de

temperatura en el difusor, el faro es un sistema abierto que considera tanto el flujo de entrada como el de salida de aire húmedo cálido y frío. En la Figura 8, se aprecian los resultados de las simulaciones por CFD, estas arrojan regiones de bajas velocidades con altas temperaturas en el difusor (región A), regiones de altas velocidades con bajas temperaturas (región B) y una región C con velocidades medias que disminuye a medida que se acerca a la región A. El aire húmedo que contiene la región A tiene dificultades para ser evacuado y reemplazado con aire fresco debido a la baja velocidad en esa área. Lo contrario ocurre en la región B, donde en cambio la velocidad es alta, pero el aire húmedo y frío [12].

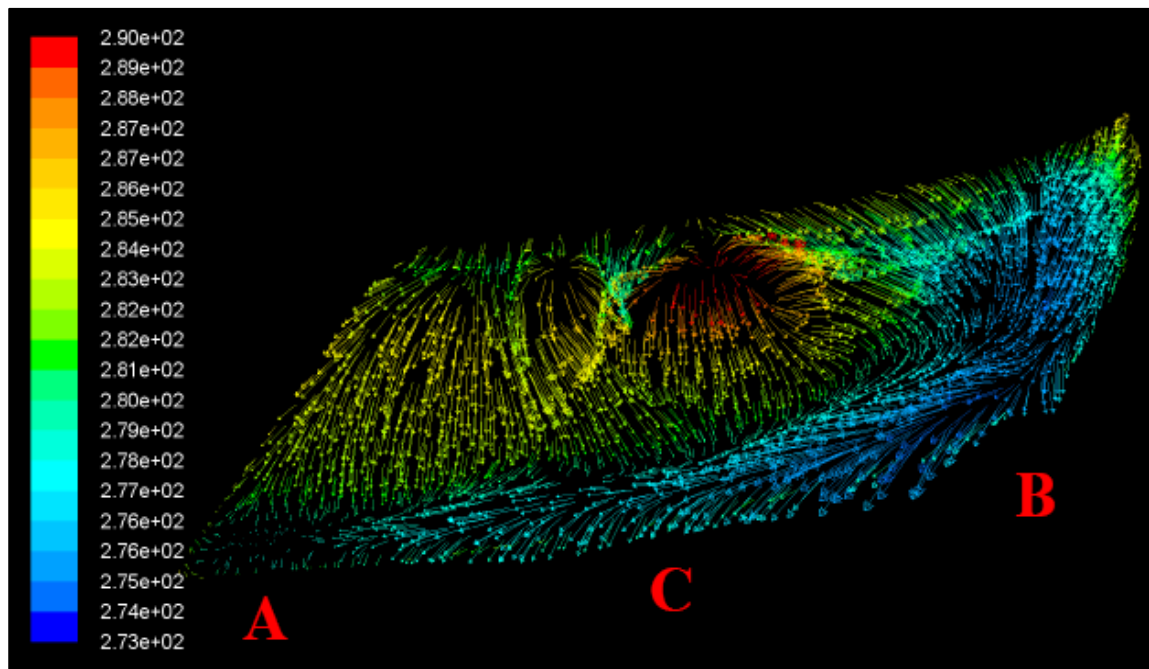


Figura 8.- Regiones de velocidades A, B y C con altas temperaturas [12].

Al comparar con la temperatura y el patrón de distribución de condensación de las pruebas físicas, se puede ver que se formará condensación en las regiones inferiores de la lente externa, mientras en las regiones superiores, permanece con cero condensado (ver Figura 9).

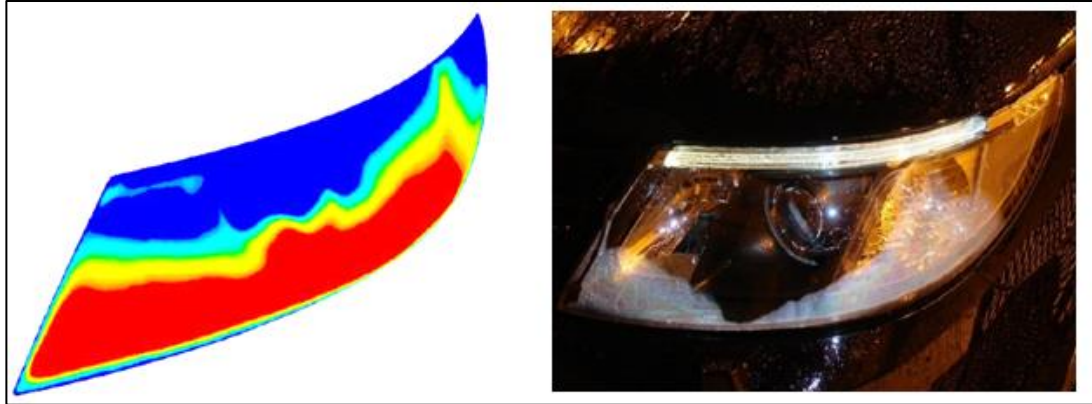


Figura 9.- Comparación entre los patrones de espesor de la película de condensación para la simulación frente a la prueba del túnel climático [12].

En la Figura 10, se representa el esquema general del fenómeno de condensación en el faro; el flujo de aire dentro del faro depende principalmente de la convección natural que es forzada por el calor del bulbo (filamento de tungsteno). Este calentará el aire circundante y forzará que el aire caliente se eleve a medida que ingrese aire más frío desde abajo. La radiación del sol y la fuente de luz será reflejada por el reflector y la energía será absorbida por las superficies cercanas y causará que el aire adyacente se caliente. Entonces, el calor absorbido por las superficies será transportado a través de los materiales por conducción de calor. La carcasa del faro está equipada con dos orificios de ventilación que permiten que el faro respire, sin embargo, los orificios de ventilación también son la única forma en que la humedad entre y salga del dominio [13].

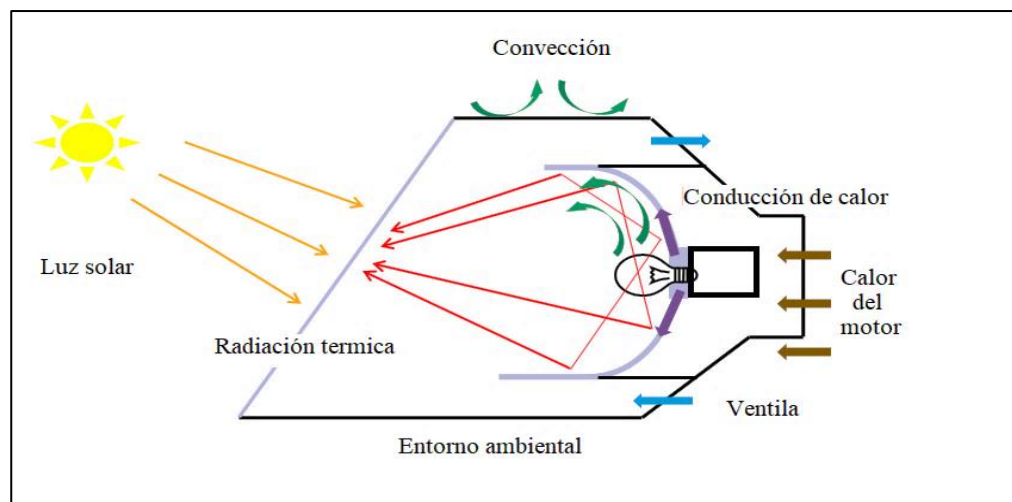


Figura 10.- Mecanismos de transferencia de calor en un faro de iluminación automotriz [13].

Otro estudio por Yuvaraj C. Et al. del departamento de ingeniería mecánica de Kumaraguru College of Technology, Pricol Technologies analizó los fenómenos de condensación dentro de un faro de automóvil pueden explicarse simplemente por la superficie interna de la lente transparente que tiene una temperatura igual o superior al punto de rocío actual del aire adyacente a la lente. Esto generalmente ocurre localmente alrededor del borde inferior de la lente y crece lentamente hacia arriba dependiendo de la gravedad de las circunstancias. Para que se produzca la condensación, el aire húmedo debe entrar en contacto con una superficie fría. La superficie más fría en el faro suelen ser algunas áreas de la lente exterior (difusor) que ofrece un aislamiento deficiente contra el medio ambiente, el calor también se disipa más fácilmente a través del material transparente. La energía también se libera del vapor de agua cuando se enfría a líquido y esa energía se transporta rápidamente a través de la lente. Sin embargo, algunas áreas de la lente se calientan por la radiación de la lámpara y por el flujo de aire que ha calentado la lámpara. Las variaciones de temperatura en la lente resultan en un cierto patrón donde es más probable que se forme condensación [14]. Esta explicación del condensado es desde la perspectiva de conducción de calor en las diversas zonas del difusor y de la hermeticidad del faro.

Parte del desarrollo de este proyecto de tesis, es entender la condensación que se forma en el faro a partir de las emisiones de VOCs que se desprenden de los materiales plásticos con los que se fabrican los portalámparas. Por eso, es importante comprender mejor el fenómeno, por tanto, se describen los mecanismos de transferencia de calor presentes en el faro y en su entorno.

- La convección natural, se reconoce como el movimiento de aire inducido por los cambios de temperatura, y también se conoce como flujo impulsado por flotación. A medida que la temperatura del fluido aumenta, la densidad disminuirá, por lo tanto, el aire caliente comenzará a moverse hacia arriba, siendo reemplazado por aire más frío que se mueve desde abajo. Los flujos impulsados por flotabilidad se caracterizan por constantes como el número de Grashof que se utiliza para describir la relación entre las fuerzas viscosas y las fuerzas de flotación. La intensidad de la convección natural puede medirse por la magnitud del número de Rayleigh. Mientras, tanto, el número de Prandtl describe la relación entre la viscosidad cinemática de los fluidos y la difusividad térmica [15].

- La conducción, tiene lugar entre las superficies de interacción y los sólidos. Cuando dos regiones tienen una diferencia de temperatura, la energía se transfiere entre los dos por conducción. El transporte de calor ocurre espontáneamente desde el medio más cálido al enfriador debido al gradiente de temperatura entre los dos. Las dos regiones luchan por el equilibrio, por lo que la transferencia de calor conductivo se detendrá cuando la diferencia de temperatura entre los dos medios sea cero [15].
- La energía emitida por una fuente de energía se describe como radiación de ondas electromagnéticas. Estas ondas no necesitan ningún medio para ser transferidas y, por lo tanto, la radiación es más rápida en el vacío donde nada restringe las ondas electromagnéticas. La emisividad es una propiedad de los materiales, que para una superficie es igual a uno para un cuerpo negro y cerca de cero para un material altamente reflectante. La superficie brillante de un reflector tiene un valor de emisividad entre 0.05 a 0.1, mientras que las superficies de color oscuro tienen valores de hasta 0.98. La emisividad depende de la longitud de onda, la temperatura de la superficie y el ángulo de radiación entrante. Una superficie puede emitir, transmitir o absorber radiación. Un cuerpo que absorbe toda la luz entrante tiene un coeficiente de absorción de uno. Absorber la radiación hará que se incremente la temperatura de esa superficie [15].

Capítulo 4.- Ciencia de los polímeros

4.1.- Introducción

Los polímeros son moléculas lineales o ramificadas, formadas por la repetición de moléculas pequeñas denominadas monómeros, cuyos átomos constituyentes son básicamente de C, H, O, N. Al número de veces que se repite la unidad monomérica para formar la macromolécula se llama grado de polimerización (GP). Para GP muy bajos, se obtienen líquidos a temperatura ambiente (aceites sintéticos y ceras); al aumentar el GP el producto será normalmente sólido a temperatura ambiente, aumentando progresivamente su temperatura de fusión, hasta llegar a donde se estabiliza este valor, característico para cada polímero [16].

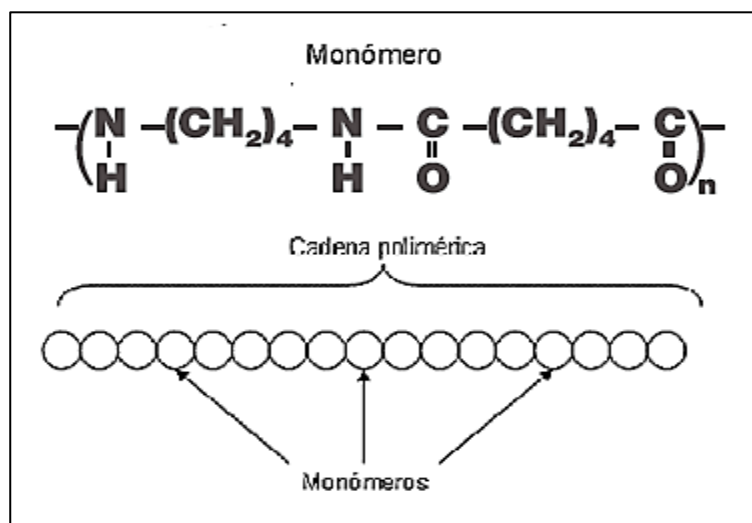


Figura 11.- Monómeros 1,4 diaminobutano (DAB) más ácido adípico formando politetrametileno adipamia el copolímero denominado poliamidas 46 y su representación esquemática con una cadena polimérica diferenciada del monómero [16].

El tipo de monómeros, su composición elemental, el tipo de enlaces que forman y la posición en que se ubican en la cadena polimérica; definen sus propiedades fisicoquímicas del polímero. Hay una gran variedad de combinaciones que han realizado que se tienen cientos de polímeros disponibles en el mercado prácticamente para todas las áreas de la industria.

4.2.- Clasificación de los polímeros

Los polímeros pueden clasificarse por su composición química, de acuerdo a su estructura de cadenas poliméricas y a su respuesta termo-mecánica (Figura 12). Existen polímeros sintetizados a partir de un solo tipo de monómero denominados homopolímeros y otros con dos o más tipos de monómeros llamados copolímeros [17].

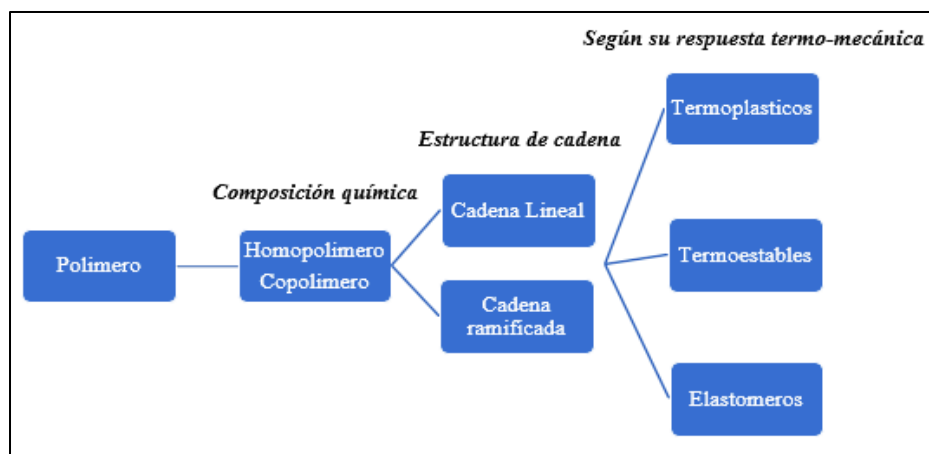


Figura 12.- Clasificación de los polímeros [elaboración propia].

Dentro del tipo de homopolímeros están diferentes tipos de familias, de las cuales algunas son las poliolefinas, poliestirenos, polivinilos y poliacrílicos. Las poliamidas (Nylons) son ejemplos de copolímeros, en la Figura 13, se pueden observar los diferentes agrupamientos de monómeros para formar copolímeros. Cuando los monómeros se agrupan al azar, el polímero se denomina copolímero al azar. Si existe un orden, es decir, si se ubican de una manera alternada, se obtiene un copolímero alternado, si son agrupados en bloque, por ejemplo, dos monómeros de un tipo y tres monómeros del otro, se forma un copolímero en bloque [18].

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-
homopolímeros	copolímero alternado
-A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B-B-B-	-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-
copolímero aleatorio	copolímero en bloques

Figura 13.- Polímeros de acuerdo a su composición química; homopolímeros, copolímero aleatorio, copolímero alternado, copolímero en bloques [18].

Dentro de la familia de los termoplásticos, se clasifican de acuerdo a su estructura molecular en amorfos y parcialmente cristalinos (semicristalinos) como se muestra en la Figura 14, las temperaturas de uso máximo van hasta los 300°C [19]. La grafica piramidal muestra que existe mayor producción de plásticos estándar y de ingeniería, comparados con los plásticos de alto y ultra desempeño, destacando la correlación entre el aumento de precio y resistencia térmica.

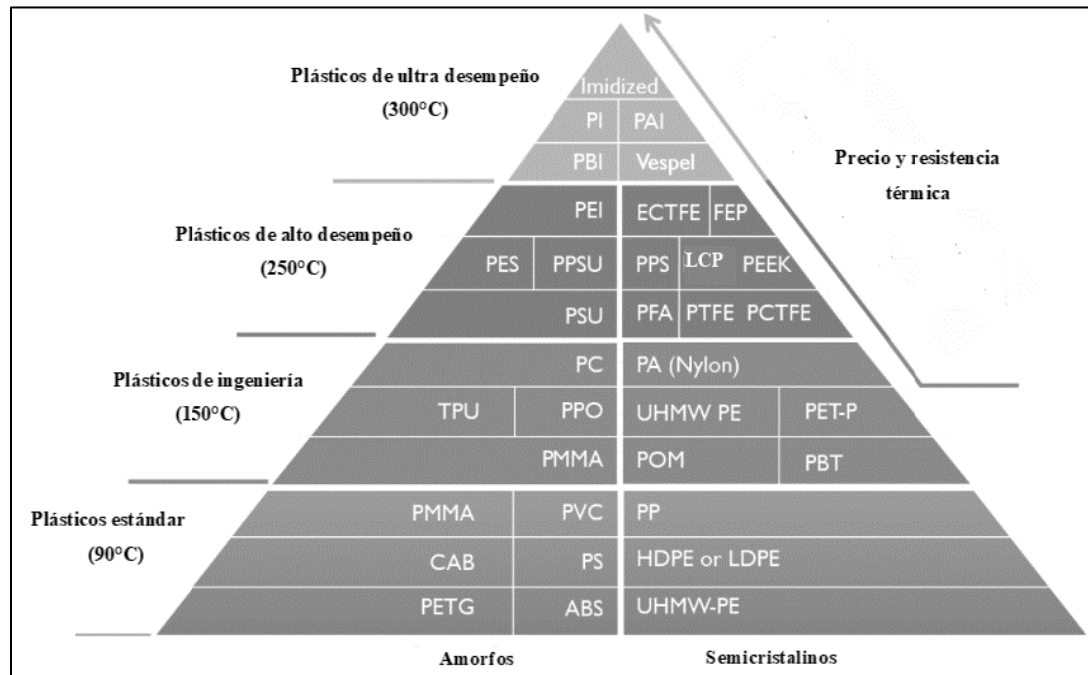


Figura 14.- Grafica piramidal de la clasificación de los termoplásticos de ingeniería: amorfos y semicristalinos [19].

4.3.- Poliamidas (PA), termoplástico de ingeniería

La familia de poliamidas (PA) pertenece al grupo de los termoplásticos y en su estructura de cadena principal incluye una amida en forma repetida. Para las poliamidas el enlace amida es algo que tienen en común, sin embargo, el monómero, siendo la unidad que se repite no siempre es la misma. La estructura típica (4.1) de las poliamidas es lineal, se forman generalmente por una polimerización por condensación, a partir de un ácido y una amina [20].

(4.1)



(4.2)



(4.3-4.6)



Donde R y R' representan cadenas de hidrocarburos entre los grupos funcionales y el monómero característico y n representa el grado de polimerización o el número de grupos recurrentes en la cadena polimérica. La fórmula desarrollada (4.2) representa al ácido carboxílico, mientras en las fórmulas generales (4.3 – 4.6) se aprecian los derivados del amoníaco (NH₃) al sustituir uno, dos o tres de sus hidrógenos por radicales alquílicos o aromáticos, su clasificación parte de amina primaria, amina secundaria y terciaria [20].

Las poliamidas sintéticas pueden ser alifáticas o aromáticas dependiendo de su composición química. En las poliamidas sintéticas alifáticas se combinan zonas cristalinas de alta atracción molecular y zonas amorfas, que confieren al polímero una gran flexibilidad. Hay una serie de variables estructurales que pueden afectar considerablemente a las propiedades de este tipo de poliamidas: la distancia entre los grupos amida, el número y la paridad de grupos metileno en los monómeros (es decir, la igualdad de grupos funcionales y metilenos para formar la simetría), el peso molecular y la copolimerización.

Las aramidas son un tipo de poliamidas en las que hay grupos aromáticos formando parte de su estructura. Por ejemplo, se obtienen fibras muy resistentes a la tracción como el Kevlar (PPTA) de DuPont, o fibras también muy resistentes al fuego, como el Nomex, ambas comercializadas por DuPont. Las poliamidas aromáticas o también llamadas poliaramidas se caracterizan por poseer una elevada rigidez en la cadena principal debido a los grupos aromáticos que contienen. Los puntos de fusión de estas poliamidas se encuentran frecuentemente por encima de la temperatura de descomposición y son menos inflamables que las poliamidas alifáticas.

4.4.- Poliamidas 46

El primer productor comercial de poliamidas 46 (PA46) fue DSM engineering plastics iniciando con la producción en 1989 bajo la marca stanyl. El PA46 tiene la menor proporción de metileno comparado al grupo amida (amida primaria) y por lo tanto la mayor cristalinidad de las poliamidas comerciales (diez átomos de carbono, con dos amidas dentro de la unidad mero). Esta es su característica principal que lo conducen a tener resistencia química y a las altas temperaturas. El grado de cristalinidad depende de la técnica de procesamiento [21].

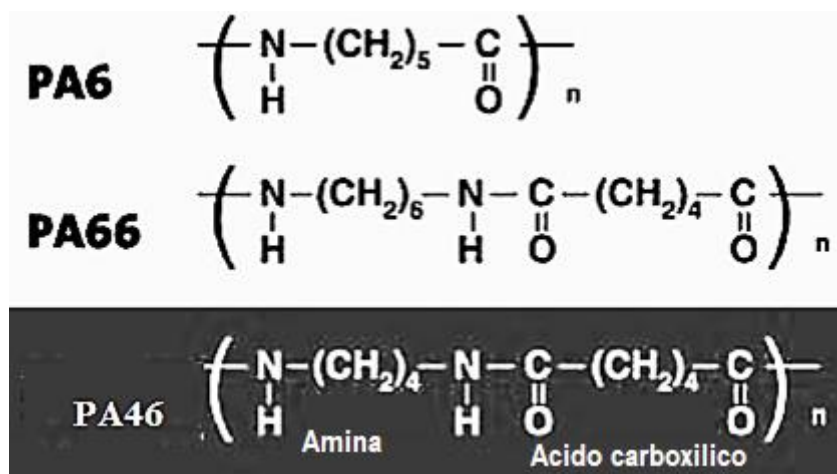


Figura 15.- Estructura química de las poliamidas: PA6, PA66 y PA46 [21].

La poliamida 46 es un copolímero termoplástico resistente al calor, usada en aplicaciones de alta demanda dentro del sector automotriz, en la industria eléctrica y electrónica, etc. Aunque hay similitudes entre la estructura molecular del PA46 y la de PA66, el mayor número de grupos amida por longitud de cadena dada y la estructura de cadena más simétrica es de PA46 resultando en un mayor punto de fusión de 295°C, una cristalinidad más alta y una mayor velocidad de cristalización. La cristalinidad del PA46 es del 70% aproximadamente comparado con el 50% del PA66. Además, el PA46 presenta esferulitas en la cristalización más finas que un PA66, mejorando su resistencia a altas temperaturas, a la abrasión, a la fatiga y por supuesto teniendo un efecto con la contracción de molde en las resinas. En la tabla 2 podemos observar las propiedades de los dos tipos de poliamidas que se estudiaron en este proyecto de tesis.

Tabla 2.- Propiedades de las poliamidas PA46 y PA46 GF15 [elaboración propia].

Polímero	Densidad (g/cm³) ISO 1183	Absorción de humedad (%) ISO 62	Módulo de Young (MPa) ISO 527-2	Resistencia a la tracción (MPa) ISO 527-2
Poliamidas 46	1.18	3.7	3300	100
Poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio	1.29	3.1	6100	140
Polímero	Deformación a la ruptura (%) ISO 527-2	Temperatura de transición vítre (°C) ISO 11357-2	Temperatura de fusión (°C) ISO 11357-3	----- ---
Poliamidas 46	40	75	295	----- ---
Poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio	4.0	75	295	----- ---

4.5.- Influencia de la estructura y cristalinidad en las propiedades de las poliamidas (PA)

Las poliamidas alifáticas son sintetizadas comúnmente por condensación de diaminas, principalmente la hexametilendiamina (HMDA, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) y ácidos dicarboxílicos (que puede ser adípico, sebácico, dodecílico, etc.), de igual forma a partir de los ω -aminoácidos o sus lactamas, como la ϵ -caprolactama el cual contiene 6 átomos de carbono. En este último caso se produce la apertura del anillo de la lactama y el crecimiento de la cadena por unión de dos grupos funcionales. Por otro lado, está la poliamida PA66 que es el más importante de la familia, se produce mediante una reacción de polimerización entre la hexametilendiamina y el ácido adípico para producir polihexametilendiamina [22]. Los PA comerciales 69, 610 y 612 se producen bajo el mismo tipo de reacción por condensación, se forman por hexametilendiamina (6 átomos de carbonos) y ácidos acelaico (9 átomos de carbonos), sebácico (10 átomos de carbonos) o duodecanedioico (12 carbonos), respectivamente. Todas ellas se conocen comercialmente como “Nylons” y se designan mediante números, que corresponden a los átomos de carbono (unidades del metilo $-\text{CH}_2-$) de la diamina y del diácido, secuencialmente o del aminoácido.

La alta resistencia de las poliamidas se debe, en parte, al enlace de hidrógeno que se forma entre sus cadenas moleculares, a esto se le suma la estructura simétrica regular de sus cadenas poliméricas principales, lo que les confiere un alto grado de cristalinidad. El enlace amida hace posible un tipo de enlace de hidrógeno NHO entre las cadenas. Como resultado de esto, las poliamidas tienen alta resistencia, altas temperaturas de deformación por calor y buena resistencia a las sustancias químicas. Su alta tendencia a cristalizar se evidencia por el hecho de que, en condiciones de solidificación controladas, se pueden producir la distribución y tamaño de las esferulitas formadas (dominios amorfos y cristalinos que presentan estructuras micrométricas con forma de esferas). En la tabla 3 se resumen algunas propiedades entre poliamidas alifáticas.

Tabla 3.- Comparación de las propiedades de algunas poliamidas alifáticas [22].

Poliamida	Módulo de Young (GPa) ISO 527-2	Resistencia a la tracción (MPa) ISO 527-2	Elongación a la ruptura (%) ISO 527-2	Temperatura de transición vítrea (°C) ISO11357-2	Temperatura de fusión (°C) ISO 11357-2
Poliamida 6 (PA6)	2.8	70	15	57.2	223
Poliamida 11 (PA11)	1.4	38	250	42	188
Poliamida 12 (PA12)	1.4	45	200	54	179
Poliamida 66 (PA66)	3	85	5	-----	255
Poliamida 46 (PA46)	3.3	100	-----	75	295

La baja resistencia a la deformación térmica en las poliamidas es debido a la flexibilidad y movilidad en los grupos metilos (-CH₂-) de la cadena principal, es decir que entre mayor número de metilos habrá mayor flexibilidad y movilidad, por tanto menos resistencia térmica (temperatura de transición vítrea, temperatura de degradación, punto de fusión) tendrá el polímero, esto se cumple siempre y cuando no haya algún refuerzo o estabilizante térmico en el material que modifique su comportamiento.

La flexibilidad molecular en la cadena de carbonos también origina una baja viscosidad del fundido y facilidad de procesado contribuyendo a su alta lubricidad, baja fricción superficial y buena resistencia a la abrasión. Sin embargo, la polaridad y los enlaces de hidrógeno de los grupos amida originan una alta absorción de agua, lo cual da como resultado cambios dimensionales con un aumento del contenido de humedad. El PA11 y el PA12 (con átomos de carbono de cada lado), con sus cadenas de carbono más largas entre los grupos amida, son menos sensibles a la absorción de agua, esto es porque la absorbancia de humedad en las poliamidas disminuye debido a la reducida polaridad causada por la separación y la ubicación menos regular de los grupos amida (es decir menos números de grupos funcionales amidas presentes en el polímero), esta separación se produce por las cadenas de carbono (número de metilos -CH₂-) que se repiten en cada lado de los átomos del grupo amida.

Tabla 4.- Propiedades de poliamidas relacionado al contenido de grupo amida [22].

Tipo de poliamida	Grupo amida (%)	Absorción de agua 24h (%)
Poliamida 46	-----	3.7%
Poliamida 66	38	1.0-1.3
Poliamida 6	38	1.3-1.9
Poliamida 69	32	0.5
Poliamida 612	28	0.4
Poliamida 12	22	0.3

Al comparar las poliamidas PA46 y PA66 en la tabla 5, se observa mayor estabilidad química en el PA66 (1-1.3% absorción de agua), siendo entonces menos polar que el PA46 (3.7% absorción de agua). El PA46 es uno de los termoplásticos de ingeniería que se utiliza en la

fabricación de portalámparas en CEMM MEX. Si se compara el PA46 y PA66 con un PA12, este último presenta una menor polaridad y por lo tanto absorbe menos cantidad de humedad.

Para mejorar la estabilidad se puede aumentar la cristalinidad en el material, se emplean agentes que inducen al material a la nucleación (aditivos nucleantes) tanto homogénea como heterogénea, variando las condiciones de cristalización (tanto la temperatura como la velocidad de enfriamiento), se puede actuar sobre el tamaño de las esferulitas, modificando así la deformabilidad del material, la resistencia a la tracción, el módulo de Young con el propósito de mejorar las condiciones de trabajo mecánico en servicio. En la Figura 16 puede verse una comparativa de la cristalización de un polímero con o sin agente nucleante. Se observa que con agente nucleante se obtiene un tamaño de las esferulitas más pequeño, lo que influye sobre las propiedades mecánicas finales del polímero.

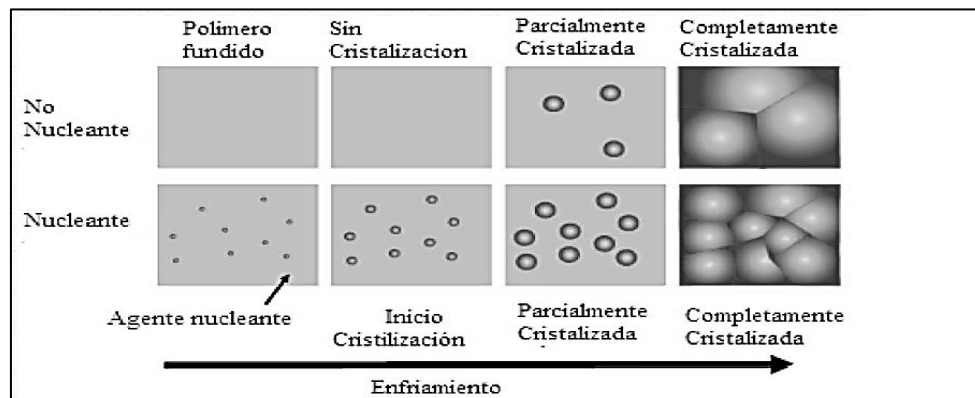


Figura 16.- Comparativa de la cristalización con y sin agente nucleante [23].

4.6.- Fibra de vidrio

La combinación de una matriz polimérica con fibras de refuerzo da lugar a un nuevo material estructural denominado material compuesto. La fibra de vidrio es un refuerzo de tipo inorgánico, constituida principalmente por sílice, que en función de sus respectivos porcentajes permiten modificar las características de la fibra resultante. La base de la fibra de vidrio, es el dióxido de silicio (SiO_2), el cual no tiene una temperatura de fusión definida, pero si tiene una temperatura de reblandecimiento de 1200°C . Las combinaciones típicas para los dos tipos principales de fibra de vidrio con baja conductividad eléctrica (electrical “E”) y de alta resistencia mecánica (strength “S”) se muestran en la tabla 5 [24-25].

Tabla 5.- Óxidos que componen las fibras de vidrio E y S [25].

Tipo de fibra de vidrio	Sílice	Alúmina	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Temperatura de reblandecimiento (°C)
E	54.5	14.5	17	4.5	8.5-9	0.5-1	846
S	64	26		10	-----	-----	1056

El rango de diámetro de las fibras de vidrio típicas va de 3 a 20µm. Por regla general, entre más fino se pueda hacer un filamento menos lugar habría para los defectos y más resistente será la fibra de vidrio; este efecto se representa en la Figura 17.

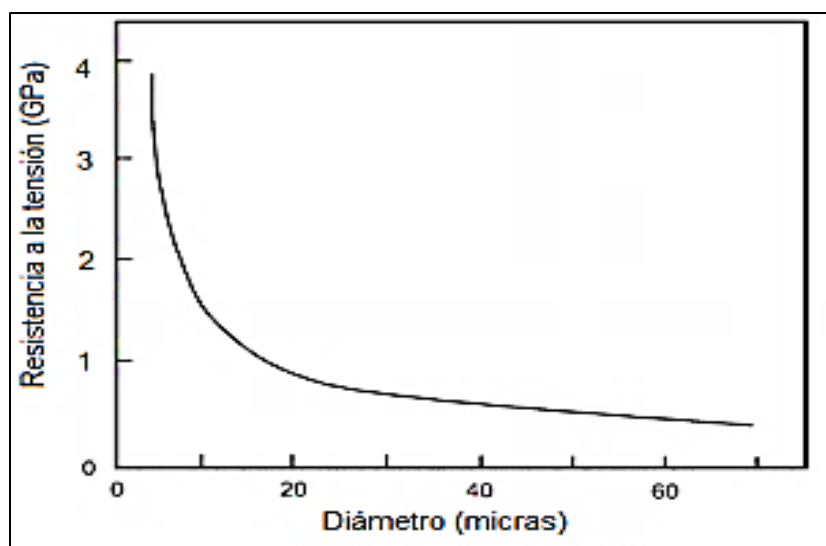


Figura 17.- Efecto en la resistencia de las fibras de vidrio en función al diámetro [26].

Tabla 6.- Propiedades típicas de las fibras de vidrio [27].

Tipo	Fibra de vidrio A	Fibra de vidrio E	Fibra de vidrio S
Densidad relativa	2.5	2.54	2.48
Módulo de Young (GPa)	69	72.5	86
Resistencia a la tracción (GPa)	3.1	3.4	4.59
Elongación de rotura (%)	-----	4.8	5
Coefficiente de expansión térmica ($10^{-6}/K$)	8.6	5	4-5.1

4.7.- Polímero de cristal líquido termotrópico (LCP)

Los polímeros de cristal líquido (LCP) son vendidos por fabricantes bajo una variedad de nombres comerciales, estos incluyen las marcas Zenite y Vectra considerados como LCPs termotropicos desarrollado originalmente por Dupont, y que por estrategia comercial Ticona del grupo Celanese adquirió los derechos para su producción en él 2010, DuPont también tiene la producción del Kevlar, un tipo de LCP Liotropico. Las resinas Zenite y Vectra se sintetizan a través de un complejo proceso de polimerización por condensación a partir de dos o más monómeros aromáticos. Estas resinas contienen fibras de vidrio u otras cargas y están especialmente formuladas para aplicaciones de alta temperatura [28-34].

Los polímeros con estructuras cristalinas líquidas se pueden obtener a partir de monómeros específicos que contienen grupos mesogénicos con una tendencia a formar fases cristalinas líquidas. Existen dos principales tipos de cristales líquidos poliméricos, estos son los de cadena principal y los de cadena lateral, a estos se incorpora un grupo mesogenico, es decir un grupo funcional capaz de producir una mesofase [28-34]. También es posible insertar el mesogeno dentro de ambos, en la cadena principal y como grupos laterales [34].

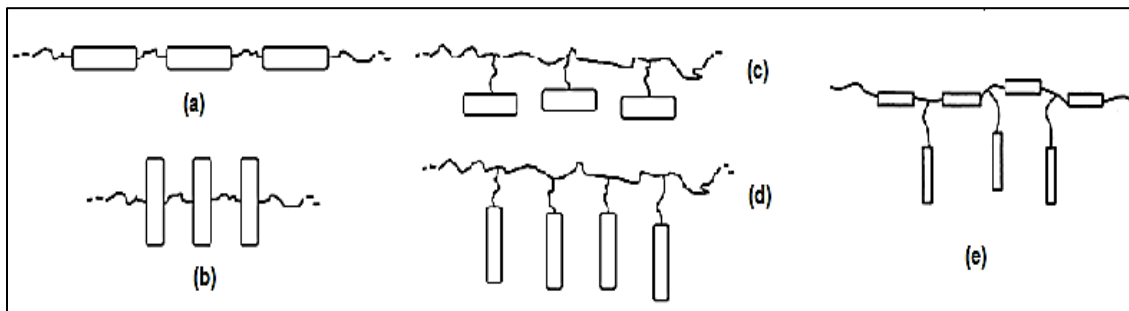


Figura 18.- Tipos de cristales líquidos poliméricos, de cadena principal (a y b), de cadena lateral (c y d) y (e) representación esquemática de polímeros de cristal líquido combinados (con grupos mesógenos en cadena principal y lateral) [28-34].

Los polímeros de cadena principal, como se muestra en la Figura 18, están compuestos por monómeros mesogénicos rígidos unidos entre sí mediante espaciadores flexibles. El número de estructuras posibles es muy grande, ya que se puede variar el tipo de unidad mesogénica, así como el tipo y la longitud del grupo espaciador flexible que une a los mesógenos [34-35]. Además, variando el grado de polimerización, la orientación de las unidades mesogénicas, así como su regularidad dentro de la estructura del polímero se logra un amplio intervalo de posibilidades estructurales y de propiedades de este tipo de cristales líquidos poliméricos.

El segundo tipo de cristales líquidos poliméricos es el de cadena lateral, el cual, como se observa en la Figura 18 (e), tiene las unidades mesogénicas unidas a los lados de la cadena principal, es decir forma parte de la cadena lateral y como en el caso de los polímeros de cadena principal, también se tiene una amplia gama de posibilidades en la variedad de moléculas que pueden ser sintetizadas, ya que todas las variables que se vieron en los polímeros de cadena principal aplican también en los de cadena lateral [36].

En los últimos años, una serie de libros [28-38] y revisiones han aparecido en la literatura científica relacionada con LCP termotrópicos. Esta literatura proporciona información sobre diversos aspectos de los LCP, como su síntesis, clasificación y propiedades. Principalmente, se destaca el LCP termotropico bajo la marca Vectra comercializado por Dupont Chemical Company a partir de 1985. Su síntesis está basada en HBA y ácido hidroxinaftoico (HNA), la estructura de la unidad monomérica se presenta esquemáticamente en la Figura 19 y 20 para Vectra A-950 y B-950.

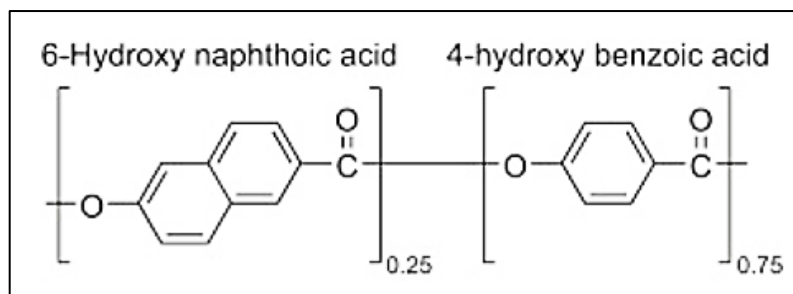


Figura 19.- Vectra A-950 (HNA y HBA) [38].

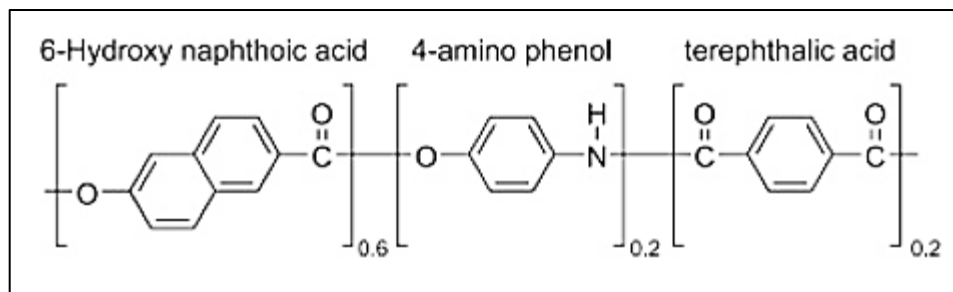


Figura 20.- Vectra B-950, es el único LCP termotrópico disponible comercialmente que contiene enlaces amida en la cadena principal del polímero, consiste en 60/20/20% en moles de ácido 6-hidroxi-2-naftoico, TA y 4-aminofenol [38].

4.7.1.- Poliésteres aromáticos

Los polímeros de cristal líquido (LCPs) Zenite y Vectra, son poliésteres aromáticos que forman termoplásticos termotropicos (orientados a la fusión) altamente cristalinos e intrínsecamente ignífugos (es decir, muy resistentes al calor y el fuego). Son similares a los polímeros semicristalinos, pero tienen atributos distintivos, cuando se funden, los polímeros semicristalinos convencionales tienen una estructura aleatoria que, al enfriarse, forman regiones cristalinas altamente ordenadas rodeadas por una matriz amorfa. En los LCPs sus moléculas permanecen bien ordenadas incluso en la masa fundida (en estado líquido) y se deslizan entre sí fácilmente bajo cizallamiento (esfuerzos cortantes). El resultado de la alta cristalinidad en los LCPs es una viscosidad de fusión muy baja (alto índice de fluidez) que facilita el llenado de paredes extremadamente delgadas y la replicación de características complejas. Estos polímeros muestran poca o ninguna contracción en la dirección del flujo y requieren muy poco tiempo para configurarse o solidificarse. Las propiedades más generales de este polímero, se observan en la tabla 7.

Tabla 7.- Propiedades de polímero de cristal líquido termotropico (LCP) [elaboración propia].

Polímero	Densidad (g/cm ³) ISO 1183	Absorción de humedad (%) ISO 62	Módulo de Young (MPa) ISO 527-2	Resistencia a la tracción (MPa) ISO 527-2
Polímero de cristal líquido	1.640	-----	10000	130
Polímero	Deformación a la ruptura (%) ISO 527-2	Temperatura de transición vítrea (°C) ISO 11357-2	Temperatura de fusión (°C) ISO 11357-3	----- -
Polímero de cristal líquido	5	120	335	----- -

4.8.- Polieterimida (PEI)

La polieterimida (PEI) fue anunciada formalmente por GE Advanced Materials para su producción en 1982 [39]. Son básicamente copolímeros, que consisten en unidades de poliimida (PI) y poliéter (PE) en la cadena principal para formar la unidad monomérica. La marca comercial más conocida de PEI es el grado Ultem, es un termoplástico amorfo, transparente y ámbar, de alto desempeño con excelentes propiedades térmicas con características similares a las de polieter-etercetona (PEEK) [40]. La familia de polímeros Ultem se basa en la resina de la serie 1000, tiene un color ámbar transparente y se sintetiza por policondensación, su estructura química se observa en la Figura 21. A partir de la serie ultem 1000 se desprenden varios grados de PEI con refuerzos, como el grado de Ultem 2100.

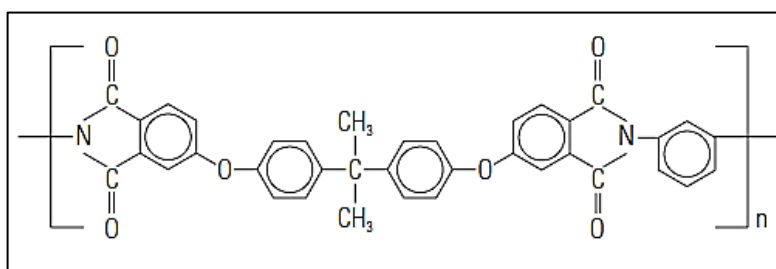


Figura 21.- Estructura química de PEI BPADA – MPD (serie Ultem 1000) [40].

La familia de PEIs Ultem 1000 muestra evidencia de enlaces de hidrógeno entre los grupos de amina secundaria (NH) del polibenzimidazol (PBI) y el carbonilo de imida (R-(C=O)-NR'R"). El enlace éter (R-O-R') en la polieterimida proporciona una flexibilidad suficiente, pero retiene las características de imida aromática de excelentes propiedades mecánicas y

térmicas. El Ultem 1000 es un grado no reforzado que ofrece una temperatura de deflexión térmica de 200°C a 264psi y una clasificación de inflamabilidad UL94 de VO a 0.016 pulgadas de espesor. La serie Ultem 2000 está basada en la serie de Ultem 1000, con la diferencia de ser resinas reforzadas con fibra de vidrio que brindan mayor estabilidad dimensional y mejoran la procesabilidad [40].

Los PEI de Ultem, con valores de Tg en el rango de 200 a 280°C, se fabrican a escala comercial como termoplásticos de ingeniería. En comparación con las poliimidas (PI) más rígidas, los PEI normalmente se pueden fundir y moldear, probablemente debido a los enlaces éter (R-O-R'), pero mantienen una buena estabilidad térmica, alta resistencia y alto módulo. Algunas de las propiedades de PEI ultem, pueden observarse en la tabla 8.

Tabla 8.- Propiedades de la polieterimida (PEI GF10) [elaboración propia].

Polímero	Densidad (g/cm³) ASTM D792	Absorción de humedad (%) ASTM D570	Módulo de Young (MPa) ASTM D638	Resistencia a la tracción (MPa) ASTM D638
Polieterimida con 10% de fibra de vidrio	1.34	0.21	4690	114
Polímero	Deformación a la ruptura (%) ASTM D638	Temperatura de transición vítrea (°C) ISO 11357-2	Temperatura de fusión (°C) ISO 11357-3	-----
Polieterimida con 10% de fibra de vidrio	6.0	217	----- ---	-----

Capítulo 5.- Degradación y descomposición térmica en materiales plásticos

5.1.- Introducción

Degradación es cualquier cambio indeseable en las propiedades, que ocurre después de que el material ha sido puesto en servicio [41]. En el caso de la descomposición térmica, consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas, sin que haya intervención de otras sustancias. Una consecuencia de esto, es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Estas reacciones se evidencian por la pérdida de peso del material, la estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta descomposición, dicha estabilidad, se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes componentes de un polímero: las energías más elevadas corresponden a los materiales más estables térmicamente. Por ejemplo, el valor del enlace C-F es mayor que el del enlace C-H, que, a su vez, es mayor que el enlace C-Cl [42]. La estabilidad térmica de los materiales polímeros depende de dos mecanismos: el primero es un proceso reversible y representa el ablandamiento del material al aumentar la temperatura, la magnitud de este proceso depende únicamente del aumento de la temperatura, sin embargo, la determinación de cambios reversibles en las propiedades incluye un factor temporal debido a la relajación; el segundo mecanismo es la descomposición irreversible del material debido al calor, este proceso dependerá tanto de la temperatura como del tiempo y además también se afecta por otros factores como la atmósfera circundante.

La temperatura afecta al envejecimiento de los materiales poliméricos. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), se puede decir que los movimientos moleculares están congelados; por lo tanto, el avance de las reacciones degradativas es lento. Sin embargo, por encima de esta temperatura, la movilidad molecular es mayor lo cual favorece a la degradación. Es decir, en zonas altamente cristalinas las cadenas se encuentran en un estado muy ordenado, lo cual impide la difusión y el movimiento de las moléculas, por ello en polímeros semicristalinos las reacciones se producen en la fase amorfa [42, pág. 67-86].

Cuando el material polimérico se calienta hasta el punto de ruptura del enlace, los tipos de reacciones que pueden experimentar las cadenas de polímeros debido a las elevadas temperaturas, pueden ser cualquiera de las siguientes tres formas [42]:

a) Escisión de cadena al azar.

En la Figura 22, se observa este tipo de reacción, ocurre como el resultado de la producción de radicales libres a lo largo de la cadena principal del polímero que causa que la macromolécula se divida en moléculas más pequeñas de diferentes longitudes de cadena. Cuando un radical libre se forma en la cadena del polímero, ocurre una escisión de cadena, lo que produce una molécula con un extremo insaturado y otra con terminal de radical libre. Este radical libre puede tomar un hidrógeno de carbono adjunto, produciendo así un extremo insaturado con un nuevo radical libre, también existe la posibilidad de que este radical libre se combine con otro para formar un alcano. Múltiples divisiones producen moléculas lo suficientemente pequeñas para ser volátil con dobles enlaces en ambos extremos, un extremo, o ninguno.

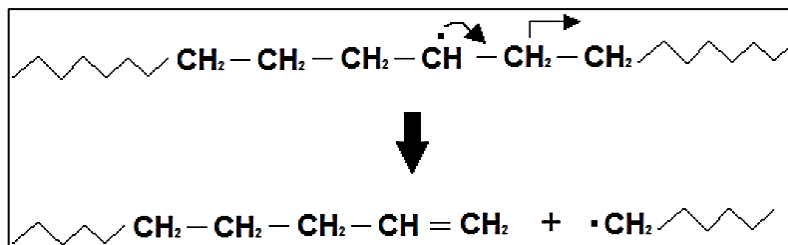


Figura 22.- Escisión de cadena al azar [42].

La cinética de una degradación al azar, puede ser definida como un caso similar a la cinética de polimerización lineal por etapas. Si (p) es definido, como el grado de reacción, entonces la siguiente ecuación (2.7) dará el grado de la degradación.

$$1 - P = \frac{\text{(número de enlaces rotos)}}{\text{número total de enlaces}} \quad (5.1)$$

b) Depolimerización escisión o en cadena.

La depolimerización es un mecanismo de radicales libres en el que el polímero regresa a su molécula básica que es el monómero. La cinética está basada en el concepto inverso de la polimerización en cadena e incluye las etapas de; iniciación, depropagación y terminación [35].

- Iniciación: es la activación del enlace final de la cadena.
- Depropagación: es la rápida desintegración en monómeros o en pequeñas unidades del final de la cadena.
- Terminación: es la pérdida de activación en la cadena polimérica.

El análisis cinético de la cadena, es el parámetro más importante; esto no se relaciona en ningún caso con la polimerización, pero si el porcentaje del número de monómeros producidos de una cadena degradada, por lo tanto, la cinética de la cadena es [43]:

(5.2)

$$\left(\frac{1}{E}\right) = 1$$

Donde, 1 es igual a la probabilidad de propagación terminación transferencia y E hace referencia a la probabilidad de terminación transferencia. La cinética de la cadena es medida aproximadamente por la relación del peso del monómero, comparada a otros fragmentos volátiles cuando la depolimerización es terminada.

Por ejemplo, cuando el nylon 6 (PA6) se degrada por depolimerización de radicales libres, la molécula sufre escisión que produce pequeñas moléculas insaturadas (ϵ -caprolactama), existiendo también la posibilidad de otras impurezas. En la Figura 23 se aprecia la reacción de depolimerización de PA6 la cual requirió de vacío, llevada a cabo en laboratorio por un estudio [43] con el objeto de medir el rendimiento a la depolimerización cuantificando el residuo final por cromatografía de gases (GSC), permitiendo mediante termogravimetría (TGA) determinar su temperatura de fusión a 70°C y ebullición a 207°C.

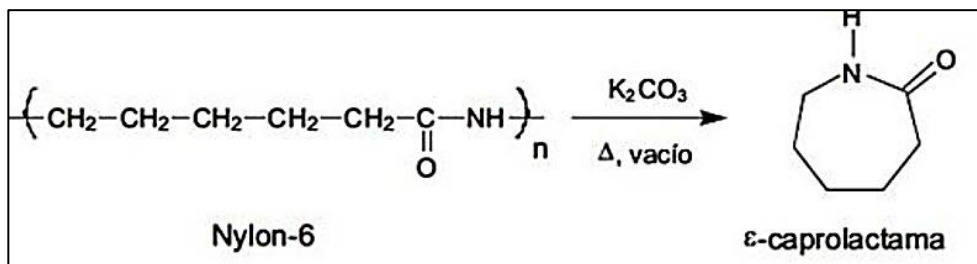


Figura 23.- Depolimerización de poliamidas 6 (PA6) [43]

c) Eliminación de grupo lateral.

La eliminación de grupo lateral es un proceso en dos etapas donde el polímero primero es despojado de átomos o moléculas unidas a la cadena principal del polímero, en la segunda el átomo despoja de un hidrogeno a un carbono quedando un radical libre y posteriormente el carbono adjunto también es despojado de un átomo dejando así la cadena insaturada. Este polímero entonces estará expuesto a sufrir reacciones químicas, como la escisión, aromatización, formación de carbón [44]. Como ejemplo, en muestras preparadas de polieterimidas a partir de 4,4'- (4,4'-isopropilidendifenoxi) bis (anhídrido ftálico) y cinco diaminas aromáticas, tres de las cuales contienen un anillo de 1,3,4 – oxadiazol en la cadena lateral sufren una descomposición térmica que inicia con las escisiones a y b de las cadenas laterales y continúa con las escisiones c y d del grupo bisfenol A, la escisión e del grupo poliimida y f (solo para PEI-5) del trifenilmetano [44].

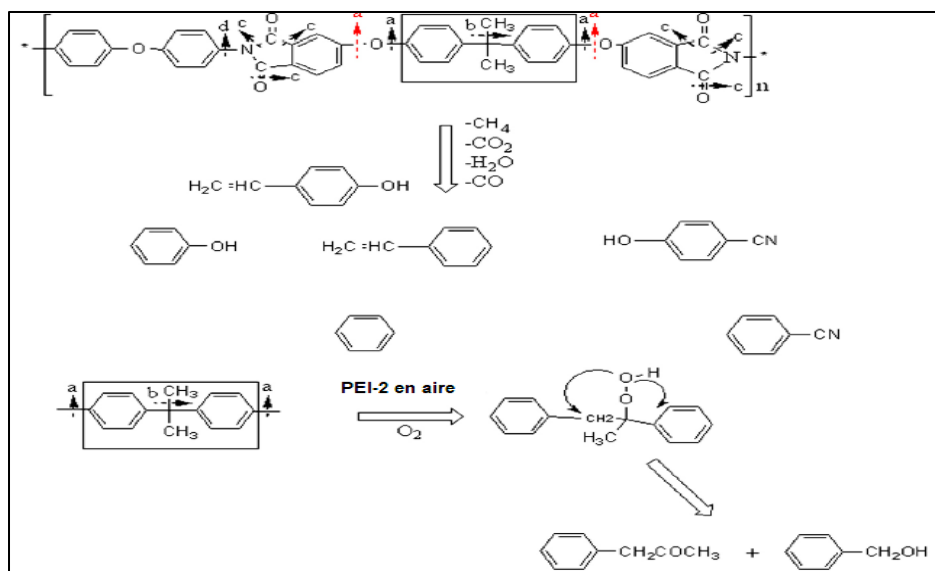


Figura 24.- Degradación térmica de una muestra de polieterimida mediante la eliminación de grupo lateral con las escisiones en a y b [44].

Los tipos de degradación antes mencionados, pueden suceder separadamente o en combinación y ocurrir en cualquier punto de la cadena o bien en enlaces débiles de este. Si es posible diferenciar los procesos de degradación, siguiendo el peso molecular observaremos la variación; en una degradación al azar el peso molecular baja rápidamente y en la degradación por cadena permanece ligeramente constante. Todas las moléculas son reducidas a monómeros los cuales escapan de la muestra residual como un gas, sin embargo, el producto final de una degradación al azar es probablemente una mezcla dispersa de fragmentos de peso molecular superior a varios cientos, mientras que la depolimerización por cadena genera grandes cantidades de monómeros.

Los polímeros se suelen clasificar en ocho zonas de temperatura-tiempo dependiendo de la temperatura a la que conservan el 50% de sus propiedades físicas o mecánicas (Figura 25). Las poliamidas, poliestireno, policarbonato, polietileno de alta y baja densidad, entre otros, pertenecen a las zonas 1 y 2, son materiales con menor estabilidad térmica soportan temperaturas de 100°C hasta por 10 h. Los polímeros térmicamente estables como el teflón, resinas epoxi, resinas fenólicas entran en la zona 5, pudiendo resistir temperaturas próximas a los 200°C con tiempos de hasta 100 h. Las zonas 6 y 7 de mayores resistencias térmicas se consiguen con cadenas inorgánicas como las siliconas reticuladas, o cadenas en las que hay mayoría de grupos aromáticos y pocos enlaces sencillos en la cadena principal como los polifenilenos, poliiimidas, polieterimidas y polibenzoimidazoles, son más rígidos y poseen mayores puntos de fusión y transición vítrea [44].

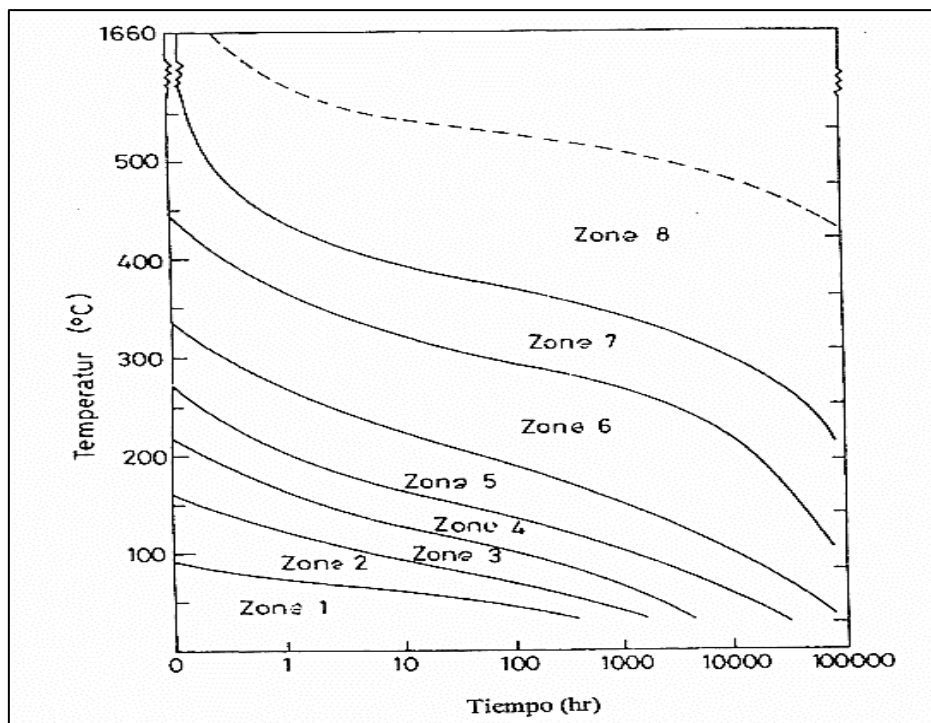


Figura 25.- Zonas de temperatura-tiempo de estabilidad térmica de polímeros [44]: zona 1: polimetilmetacrilato, poliestireno, policloruro de vinilo, polietileno de baja densidad; zona 2: poliamidas, policarbonato, polietileno de alta densidad, polipropileno, poliuretano; zona 3: policloro de trifluoretileno; zona 4: polisulfonas, polioxido de fenileno, polímero de cristal líquido; zona 5: resinas fenólicas, resinas epoxi, teflón; zona 6: polibenzoimidazol, polifenilenos, siliconas reticuladas; zona 7: poliimidas, polieterimida.

5.2.- Compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en materiales plásticos

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son gases a base de carbono que pueden evaporarse fácilmente de ciertos materiales por el aumento de calor en el material o el contacto de algún disolvente. Los VOCs se pueden definir de varias maneras, por ejemplo, dentro de la UE, el término se refiere a sustancias orgánicas con puntos de ebullición menores o iguales a 250°C a presión atmosférica (Parlamento Europeo, 2004). Sin embargo, en esta revisión, esta definición se extiende un tanto para incorporar cualquier compuesto orgánico que pueda ser detectado por cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS), incluidos aquellos compuestos con puntos de ebullición superiores a 250°C. Esto incluye los productos

de reacciones de degradación de polímeros y aditivos como plastificantes de ftalato, ya que tanto los procesos químicos, como la hidrólisis y la oxidación, y los procesos físicos, como la migración de aditivos del volumen a la superficie de una pieza plástica, son de interés para la industria automotriz. Además, los VOCs emitidos por dichas piezas plásticas son característicos de los polímeros que los componen (Lattuat-Derieux et al., 2012) [45].

Cuando la descomposición térmica del material se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte (nitrógeno, helio o argón), el proceso se denomina pirólisis y los diferentes productos desarrollados son consecuencias de las reacciones químicas promovidas por la alta temperatura. Esto se debe a que las uniones son covalentes (150-1000 KJ/mol) y tienen una resistencia limitada, que es vencida por el calor [46]. Los compuestos que evolucionaron de la descomposición incluyen gases (CO_2 , CO , CH_4 y otros hidrocarburos ligeros, SO_2 , HCl , NH_3 , HCN , etc.), volátiles (agua, benceno, otros hidrocarburos y diferentes compuestos orgánicos que a temperatura ambiente son líquidos con un punto de ebullición inferior a 120°C) y semivolátiles (compuestos orgánicos con puntos de ebullición entre alrededor de 120°C y 350°C). Con frecuencia, la suma de los gases, los volátiles y los semivolátiles se llamados compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [46].

En los materiales poliméricos, hay un cambio semifísico importante que siempre se produce con el calentamiento, la desorción del agua adsorbida. Como el agua (H_2O) se adsorbe física y químicamente, la temperatura y la velocidad de desorción variarán con el material. La energía de activación para la desorción física del agua es de 30 a 40 kJ/mol, y comienza a ocurrir a temperaturas algo más bajas que el punto de ebullición del agua (100°C) [47]. La naturaleza de los VOCs de la descomposición térmica está dictada por las propiedades físicas y químicas tanto del polímero como de los propios compuestos orgánicos volátiles que se generan por la descomposición. El tamaño de los fragmentos moleculares debe ser lo suficientemente pequeño como para ser volátil a la temperatura de descomposición. Esto establece efectivamente un límite superior en el peso molecular de los compuestos volátiles. Si se crean fragmentos de cadena más grandes, permanecerán en la fase condensada y se descompondrán aún más en fragmentos más pequeños, que pueden evaporarse.

La Figura 26 muestra los cambios químicos o físicos que pueden ocurrir cuando un polímero sólido se volatiliza. Los cambios van desde transformaciones de fase simples (sólido pasando a líquido y luego a gas) a combinaciones complejas de cambios químicos y físicos (carbonización, fundición, sublimación y vaporización) según sea el caso. Los termoplásticos pueden fundirse sin reacción química, pero a menudo se descomponen térmicamente antes de fundirse. Este polímero fundido puede luego descomponerse en pequeños fragmentos líquidos o gaseosos. Los fragmentos líquidos se descompondrán aún más hasta que también sean lo suficientemente volátiles para vaporizarse [48].

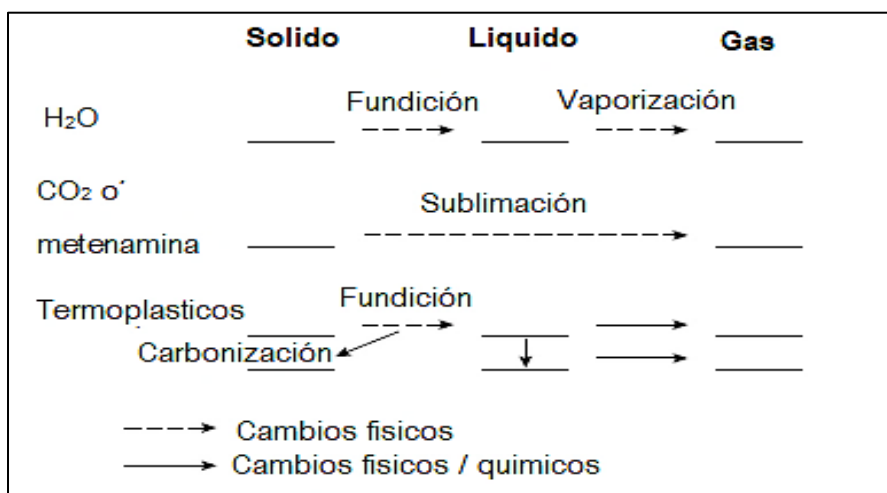


Figura 26.- Cambios físicos y químicos durante la descomposición térmica [48].

5.2.1.- Evolución de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como resultado de la descomposición térmica en poliamidas

Para materiales poliméricos como las poliamidas, sus principales compuestos orgánicos volátiles (VOCs) que se producen por descomposición son el dióxido de carbono (CO₂) y el agua (H₂O). Para análisis dinámicos de descomposición térmica, el PA6 produce pequeñas cantidades de varios hidrocarburos simples, mientras que PA 6,10 produce cantidades notables de hexadienos y hexeno. La poliamida 6,6 se funde entre 529 y 532°K (255 y 258°C) y la descomposición comienza a 615°K (341°C) en aire y 695°K (421°C) en nitrógeno. A temperaturas en el rango de 625 a 650°K (351 y 376°C), las escisiones aleatorias conducen a oligómeros. Los enlaces C–N son los más débiles de la cadena, pero el enlace CO–CH₂ también es bastante débil, y ambos están involucrados en la descomposición [49].

En un estudio, destacan la buena estabilidad térmica para una poliamida aromática, como lo ejemplifica Nomex, que generalmente es estable en aire hasta 725°K (451°C). Los VOCs que se generan de esta poliamida por descomposición a bajas temperaturas son el agua (H₂O) y los óxidos de carbono (CO). A temperaturas más altas, se producen dióxido de carbono (CO₂), benceno (C₆H₆), cianuro de hidrógeno (HCN), tolueno (C₇H₈) y benzonitrilo (C₇H₅N). Por encima de 825°K (551°C), se forman hidrógeno (H) y amoníaco (NH₃). El resto del residuo está altamente reticulado [49].

En la mayoría de las familias de poliamidas alifáticas, la descomposición térmica, esto aplica también para PA 46, las moléculas del polímero se rompen en el enlace C-N del grupo de péptidos creando moléculas de polímero más pequeñas con la misma unidad de estructura química. Los VOCs que se desprenden se desarrollan como dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), agua (H₂O) e hidrocarburos. Existe un aumento de cristalinidad o cambios en el orden local, incluidas las alteraciones en el empaquetamiento de hidrocarburos, el reordenamiento del dipolo y el puente de hidrógeno. La cantidad de agua y/o líquidos orgánicos que están fuertemente unidos por el puente de hidrogeno al oxígeno del grupo peptídico (C-N) actúan como plastificantes para las poliamidas.

En un análisis dinámico de la descomposición térmica de PA 6,6 a bajas temperaturas, la mayoría de los productos de descomposición no se volatilizan, aunque las escisiones de la cadena principal por encima de 660 K (386°C) conducen a la producción de monómeros y de algunos dímeros y trímeros. La poliamida 6,6 es menos estable que PA 6,10 debido a la tendencia de cierre del anillo del componente de ácido adípico. A 675 K (401°C), si se eliminan los productos, comienza la gelificación y la decoloración [50]. La producción de VOCs, en muchos casos no solo es el resultado de un factor, si no de varios.

Una investigación realizada en 1951, donde se analizó por cromatografía de gases / espectrometría de masas (GC/MS) muestras de copolímeros de poliamidas PA 66/6-50:50 (hexametildiamina-acido adípico 50%-ε-caprolactama 50%), PA 66/6-60:40 (hexametildiamina-acido adípico 60%-ε-caprolactama 40%) y PA 66/610/6 (hexametildiamina-acido adípico; hexametildiamina-ácido sebacico; -ε-caprolactama) expuestas a condiciones controladas de calor (30, 50, 100°C) energía radiante de ultravioleta

bajo una atmósfera ambiental de aire [50]. En cada muestra experimental se detectaron más de 15 compuestos de hidrocarburos individuales. Los resultados también indicaron que cuando la proporción de dióxido de carbono es alta, no hay una cantidad detectable de monóxido de carbono. Cuando se encontró monóxido de carbono, la proporción de dióxido de carbono era menor que en el caso anterior. El componente principal en los productos volátiles en todos los experimentos de la poliamida fue el agua. Este compuesto reduce notablemente la sensibilidad y la precisión del análisis por espectrometría de masas y por esta razón, los hidrocarburos no se reportan por separado. Un análisis más detallado de dos experimentos, 10 y 12, se presenta en la tabla 9.

Tabla 9.- Compuestos orgánicos volátiles obtenidos en las muestras experimental 10 y 12 de poliamida por GC/MS [50].

Fuente de oxígeno	PA 66/6-60:40 Exp.10		PA 66/610/6 Exp.12	
	Mol %	% Total	Mol %	% Total
Dióxido de carbono (CO ₂)	2.55	16.8	3.33	23.5
Monóxido de carbono (CO)	0.06	0.4	0	0
Ciclopentanona (C ₅ H ₈ O)	0.3	2	0.01	0
Agua (H ₂ O)	1.48	9.7	0.09	0.6
Total	4.39	28.9	3.43	24.1

La muestra PA 66/6-60:40 del experimento 10 produjo cantidades apreciables de dióxido de carbono y ciclopentanona, y cantidades más pequeñas de monóxido de carbono e hidrocarburos. La muestra PA 66/610/6 del experimento 12 produjo una cantidad apreciable de dióxido de carbono y de monóxido de carbono. Las cantidades de hidrocarburo y particularmente ciclopentanona producidas por la muestra PA 66/610/6 fueron apreciablemente menores que las producidas por la muestra PA 66/6-60:40. No se esperaba la producción de la ciclopentanona a bajas temperaturas (90 y 100°C) al calentar las muestras de poliamidas, esto puede deberse al tiempo de exposición por 20 horas lo que corresponde a un análisis isotérmico. Sin embargo, es bien sabido [50] que la ciclopentanona (temperatura de ebullición 130.6°C) se puede sintetizar en altos rendimientos por la descomposición térmica del ácido adípico de acuerdo con la siguiente reacción de la Figura 27.

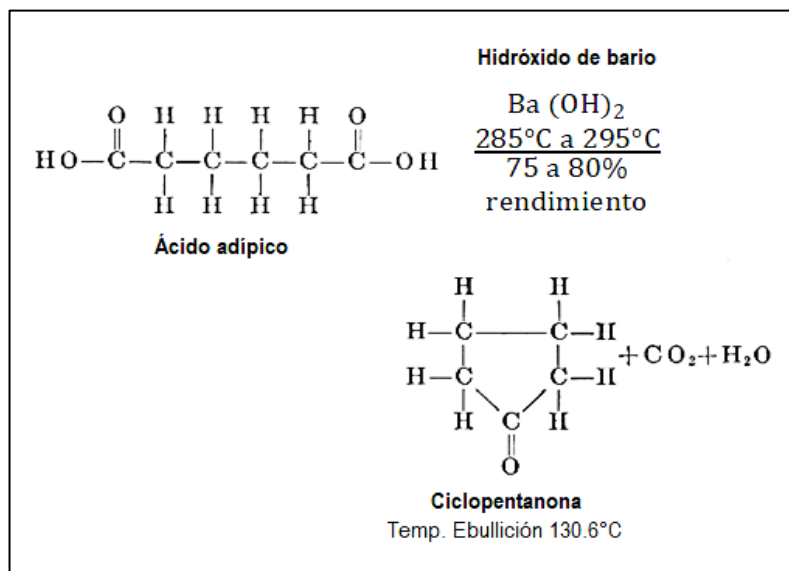


Figura 27.- Producción de ciclopentanona como material volátil por reacción química de muestra 4409 (PA 66/610/6) resultado de su descomposición térmica [50].

5.2.2.- Evolución de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como resultado de la descomposición térmica en polímeros de cristal líquido.

Los resultados de la descomposición térmica en polímeros de cristal líquido han sido poco estudiados, dentro esta poca investigación se resalta un estudio sobre polímeros de cristal líquido preparadas a partir de poliamidas y poliimidas por la universidad nacional de Singapur; donde la poliimida fue sintetizada de dianhídrido 1,2,4,5-benzeno tetracarboxílico (PMDA) y 1,3-bis [4- (40-aminofenoxi) cumil] benceno (BACB); la poliamida de cloruro de tereftaloílo (TPC) y BACB. La estabilidad térmica de estos materiales se puso a prueba en un rango de 0 a 1000°C por TGA acoplada a FTIR, obteniendo como productos volátiles agua (H₂O), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y varios fragmentos de hidrocarburo (CH) y amino (NH). La cantidad sustancial de CO₂ se atribuyó a la degradación del grupo carbonilo del polímero de cristal líquido poliimida. Las energías de activación para la degradación térmica inicial de esta poliimida en nitrógeno y aire son 236 y 201 kJ/mol, y las de poliamida son 207 y 219 kJ/mol, respectivamente. Además, los resultados por DSC mostraron que la poliamida (274, 284, 307°C) es mucho menos estable térmicamente que la poliimida (277, 297, 337°C) [51].

En otro estudio de 2017 [52], en la universidad de Sao Pablo, Brasil se estudió la degradación térmica de polímeros de cristal líquido preparadas a partir de poliéster formando copolímeros de bloques, estos presentan una mesofase nemática. Los copolímeros de bloques termotrópicos de cristal líquido ó poli (metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-decano) -b-poliestireno fueron sometidos a calentamiento de 10°C/min, de 0 hasta 600°C por termogravimetría (TGA), obteniendo una pérdida inicial de estabilidad térmica a 360°C. Los compuestos volátiles fueron analizados por espectrometría de H-RMN en lo cual se encontró carbón, cuyo volátil es el resultado según los autores [53], del inicio de la fragmentación del segmento flexible y vaporización de dienos y por espectroscopia de masas (MS) se observó la eliminación de CO y CO₂ después de los 400°C, también se encontró presencia de hidrogeno (H) y oxígeno (O) al calentar la muestra, una presencia de formación de grupos éster vinílico, tipos de ácidos carboxílicos y volatilización de fenol.

Se revisó el proceso de degradación térmica del poliestireno el cual se describe previamente en muchos libros de texto y en el proceso principal [54] está implicado un mecanismo radical con escisión aleatoria de cadena y fragmentación de la cadena principal. McNeill et al. demostró por una serie de estudios el inicio de la degradación del poliestireno se encuentra entre 200 y 300°C, el peso molecular del poliestireno disminuye sin la formación de productos volátiles y, por encima de 300°C, el poliestireno se degrada a productos que pueden separarse en dos fracciones principales: (1) productos volátiles que comprenden principalmente monómero y pequeñas cantidades de tolueno y α -metilestireno, y (2) productos volátiles al vacío y temperatura de degradación, la denominada fracción de anillo frío (CRF), que comprende dímero, trímero y otros fragmentos de cadena corta. Se confirmó que el macroradical secundario de PS era la fuente principal de productos volátiles y de CRF. Después de una volatilización del 25%, la transferencia de radicales intramolecular se convierte en la reacción principal y la proporción de productos CRF es mayor.

5.2.3.- Evolución de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como resultado de la descomposición térmica en polieterimida

En esta sección, se destaca un estudio de 2015 realizado por el instituto de química macromolecular de Rumania para evaluar la estabilidad térmica, termo-oxidativa y el mecanismo de degradación sobre cinco tipos de polieterimidias aromáticas (PEI), analizadas mediante espectrometría de masas (MS) acoplada a espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA) bajo dos tipos de atmósferas de trabajo: aire y helio. Las muestras de polieterimidias aromáticas son a partir de 4,4'- (4,4'-isopropilidendifenoxi) bis (anhídrido ftálico) y cinco diaminas aromáticas, tres de las cuales contienen un anillo de 1,3,4 – oxadiazol en la cadena lateral. El estudio estableció la influencia de la estructura y de la atmósfera de trabajo sobre la estabilidad térmica y el mecanismo de inicio de la degradación térmica de estos materiales. Además, determinó los principales compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como resultado de la descomposición térmica en atmósfera inerte helio y aire. Las muestras analizadas por TG/MS/FTIR tuvieron un peso de 7.3 a 8.4 mg y la velocidad de calentamiento aplicada fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ en el rango de temperatura de 25 a 620°C en aire y de 25 a 680°C en helio con un flujo de $50\text{ml}/\text{min}^{-1}$ [55]. En la Figura 28 se presentan comparativamente las curvas termogravimétricas (TG) y la derivada termográfica termométrica (DTG) registradas para las polieterimidias en aire y helio.

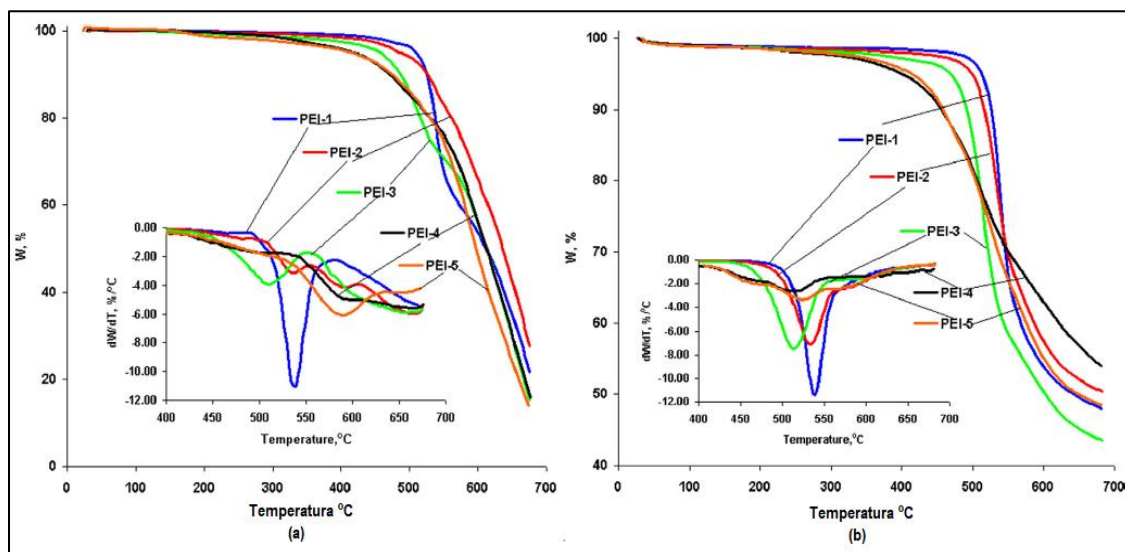


Figura 28.- Curvas TG y DTG de las muestras de polieterimidias, a (aire) y b (helio) [55].

Los resultados de la TG y la derivada termogravimétrica (DTG) permitieron observar una muy buena estabilidad térmica de las cinco muestras de polieterimidas, registrando una pérdida de masa del 5% a temperaturas superiores a 400°C. La serie de estabilidad térmica tanto en aire como en helio es $PEI - 5 \cong PEI - 4 < PEI - 3 < PEI - 2 < PEI - 1$. Se estableció que la introducción de un oxadiazole derivado de la cadena lateral conduce a una disminución de la estabilidad térmica. Los aspectos relacionados con el mecanismo de degradación en las dos atmósferas de trabajo se obtuvieron mediante TG-MS-FTIR. Por lo tanto, se estableció que en el caso de PEI-1 y PEI-2, independientemente de la atmósfera de trabajo, la iniciación de descomposición tuvo lugar en el grupo bisfenol A y continuó con la degradación del grupo poliimida. La descomposición térmica de PEI-3 comienza a temperaturas casi 50°C más bajas que en PEI-1 y PEI-2, independientemente de la atmósfera en la que tuvo lugar la degradación. La degradación de estas polieterimidas inicio con la escisión del grupo 1,3,4-oxadiazol en las cadenas laterales, continuando con la degradación de los grupos bisfenol A, poliimida y del grupo trifenilmetano en los principales (sólo para PEI-5). Para PEI-4 y PEI-5 el mecanismo de degradación térmica es similar tanto en aire como helio, cuya degradación inicia con las escisiones a y b de las cadenas laterales y continúa con las escisiones c y d del grupo bisfenol A, la escisión e del grupo poliimida y f (solo para PEI-5) del trifenilmetano [55].

En la Figura 29 se presentan los resultados de los VOCs identificados por FTIR por descomposición térmica de las muestras de polieterimidas, cuyo análisis termogravimétrico (TGA) fue el medio para determinar la evolución de dicha descomposición. Los principales compuestos orgánicos volátiles resultado de la descomposición que se obtuvieron de la atmósfera en la que se llevó a cabo la degradación de las polieterimidas analizadas en aire, son: agua (H_2O) en el intervalo de 4000–3400 cm^{-1} , dióxido de carbono (CO_2) en el intervalo de 2400–2200 y de 740–600 cm^{-1} , monóxido de carbono (CO) entre 2180 y 2108 cm^{-1} , benceno (C_6H_6) en el intervalo de 1600–1400 cm^{-1} , un pequeño pico con la intensidad máxima a 3015 cm^{-1} , que según la literatura [55-59] puede asociarse a la presencia de metano (CH_4) y formaldehído (CH_2O). En helio, se añaden picos pequeños con la intensidad máxima de 746 y 1250 cm^{-1} pueden asociarse con la presencia de fenol (C_6H_5OH) [29] y el de 1373 cm^{-1} con presencia de benzonitrilo (C_7H_5N). La cantidad de residuos obtenida a la temperatura a la que terminaron los registros de las curvas termogravimétricas es de 14 a 22% en aire y de 43 a 54% en helio.

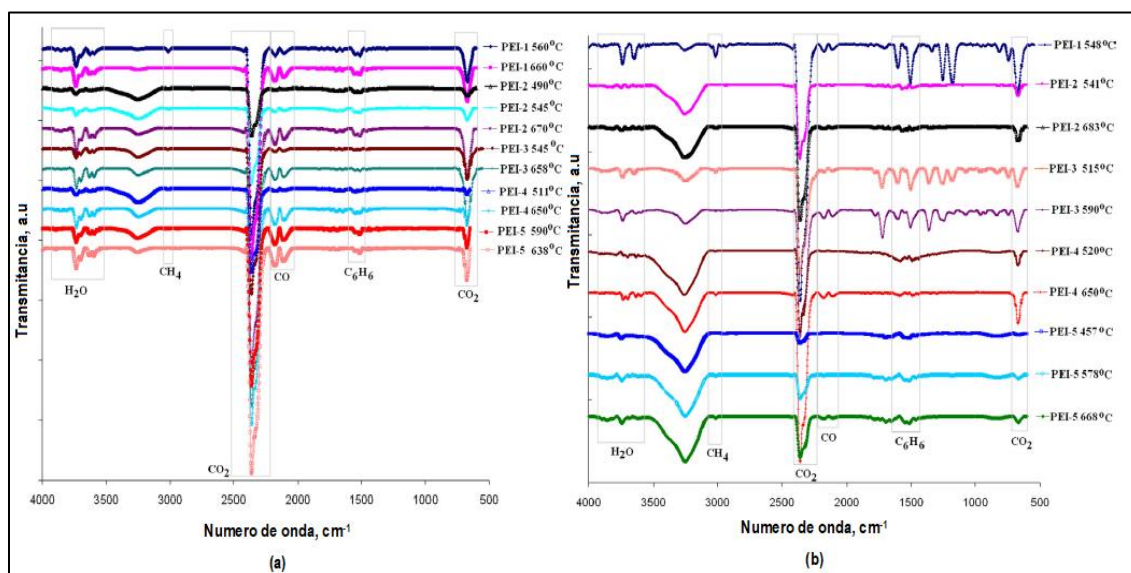


Figura 29.- Espectro FTIR de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) obtenidos durante la descomposición térmica de polieterimidas [55].

5.3.- Efecto de la temperatura de transición vítrea (T_g) en la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en materiales plásticos

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) se emiten a partir de materiales orgánicos como los polímeros, a temperaturas elevadas produciendo sustancias volátiles, estas se atribuyen al hecho de que tienen una alta presión de vapor, lo que hace que muchas moléculas se liberen al ambiente. Estos materiales plásticos contienen una gran variedad de compuestos de bajo peso molecular, incluyendo los residuos monoméricos y oligoméricos relacionados al proceso de polimerización, tal como residuos de disolventes químicos, y diferentes aditivos [56].

La liberación de estas moléculas volátiles se ha relacionado a la temperatura a la que se somete el material, por ello la importancia de su estabilidad térmica. Un aumento en la temperatura lleva a un aumento de la difusión de dichas moléculas en el material, promoviendo la transferencia de estos compuestos (Vilaplana et al., 2010) hacia el exterior de la matriz polimérica [57].

Este desprendimiento de material volátil, depende del tamaño de la molécula difusora en relación con el tamaño de poro entre las cadenas de carbono adyacentes de un material polimérico. Para el estado obstaculizado, la difusión está limitada por un volumen libre relativamente bajo. Y en el estado libre no obstaculizado, una molécula volátil se difunde de manera relativamente fácil a través del mayor volumen libre creado por un aumento en el tamaño y el número de espacios vacíos (poros) entre las cadenas de polímero. Un parámetro importante, es el aumento de la temperatura del material que está relacionado directamente con la temperatura de transición vítrea (T_g) de polímero. El coeficiente de difusión (D) y la concentración de VOCs (C_0) y, en consecuencia, las características de emisión de componentes orgánicos volátiles (VOCs) del material plástico dependen de esta propiedad característica de los polímeros [58].

La temperatura de transición vítrea (T_g) es un intervalo corto de temperaturas en el cual los materiales plásticos, al enfriarse, pasan de ser flexibles a rígidos, mientras que por arriba de la T_g su comportamiento se modifica a blando y dúctil, esto se debe porque a temperaturas superiores a T_g , las moléculas del polímero poseen suficiente energía de modo que es posible el movimiento de la cadena polimérica a gran escala (Rudin 1999) [59]. El movimiento de la cadena de polímero a gran escala aumenta la ductilidad, así como el espacio de poro entre las cadenas. Estos movimientos se pueden visualizar como rotaciones coordinadas en los extremos de los segmentos que abarcan aproximadamente entre 5 y 20 átomos, como se muestra esquemáticamente en la Figura 30 (Odian, 1991, pp. 29-33). La T_g se observa sólo en las regiones amorfas. Las cadenas que se encuentran dentro de un cristal no pueden ejecutar este movimiento debido a la fuerte interacción que hay entre ellas y a la falta de un volumen libre [60].

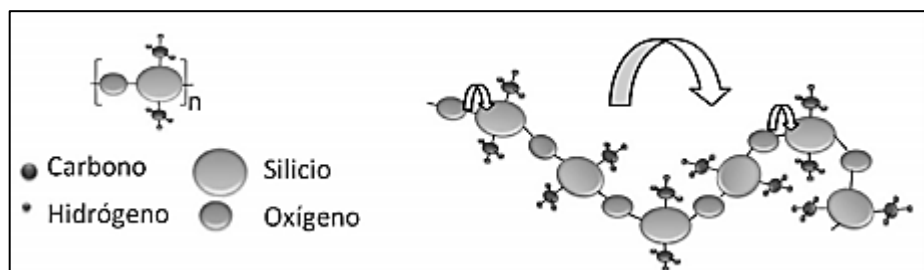


Figura 30.- Representación esquemática de movimiento segmental involucrado en la T_g [61].

En resumen, el volumen libre en los polímeros es la suma del espacio poroso que existe entre las cadenas de carbono dispuestas imperfectamente, es decir, la zona amorfa (Sperlin 1992). Debido a que la velocidad de difusión a través de un material sólido depende del número y tamaño de los poros a través de los cuales puede viajar una molécula volátil, un aumento en el volumen libre aumenta en gran medida la velocidad de difusión a través del material. A temperaturas inferiores a T_g , el volumen libre es relativamente pequeño y es en gran medida independiente de la temperatura. Sin embargo, a temperaturas superiores a T_g , el volumen libre y, en consecuencia, la velocidad de difusión a través del polímero es relativamente alta [62].

Las regiones amorfas y cristalinas propias de un material semicristalino se mide en porcentajes de cristalinidad, mientras mayor sea esta cristalinidad, la densidad será mayor y menor la permeabilidad a los gases y vapor de agua, ya que existen menos espacios porosos en las zonas cristalinas. El concepto de permeabilidad afirma que un material es permeable si deja pasar a través de él una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado, e impermeable o no permeable si la cantidad de fluido es despreciable [63]. Esto implica que un polímero con mayor cristalinidad tiende a absorber menos humedad y también promueve una menor emisión de gases conocidos como los VOCs. Materiales con un T_g alta (valores superiores a los 200 °C) a pesar de ser amorfos; presentan un movimiento molecular reducido, que a su vez tiene un tamaño de poro pequeño y consecuentemente absorbe menos humedad y su desgasificación es baja [64]. Esto particularmente aplica para el caso del polímero PEI que presenta una T_g de 216°C que es material de estudio del presente trabajo y que como se demostrará en los resultados es el material que menor emisión de VOCs presenta de los materiales analizados [65].

Capítulo 6.- Desarrollo de la metodología

En este capítulo se planteó la metodología general de la experimentación que se llevó a cabo para el desarrollo de esta investigación, las pruebas físicas y la caracterización térmica de los materiales plásticos, cumpliendo con ello los distintos objetivos planteados para la misma. Para iniciar lo que describe el diseño experimental en la Figura 31, es preciso dejar claro que el proceso al que se enfoca esta investigación, es la evaluación del rendimiento de desgasificación de materiales plásticos usados en la fabricación de portalámparas para un faro de iluminación automotriz.

Los polímeros de estudio fueron: dos tipos de poliamidas, una poliamida sin refuerzo (PA 46) y una poliamida con 15% de fibra de vidrio (PA46 GF15); un polímero de cristal líquido (LCP) con refuerzo del 30% de mineral; y una polieterimida (PEI) con 10% de fibra de vidrio; este último material seleccionado por su elevada temperatura de transición vítrea (T_g mayor a 200°C).

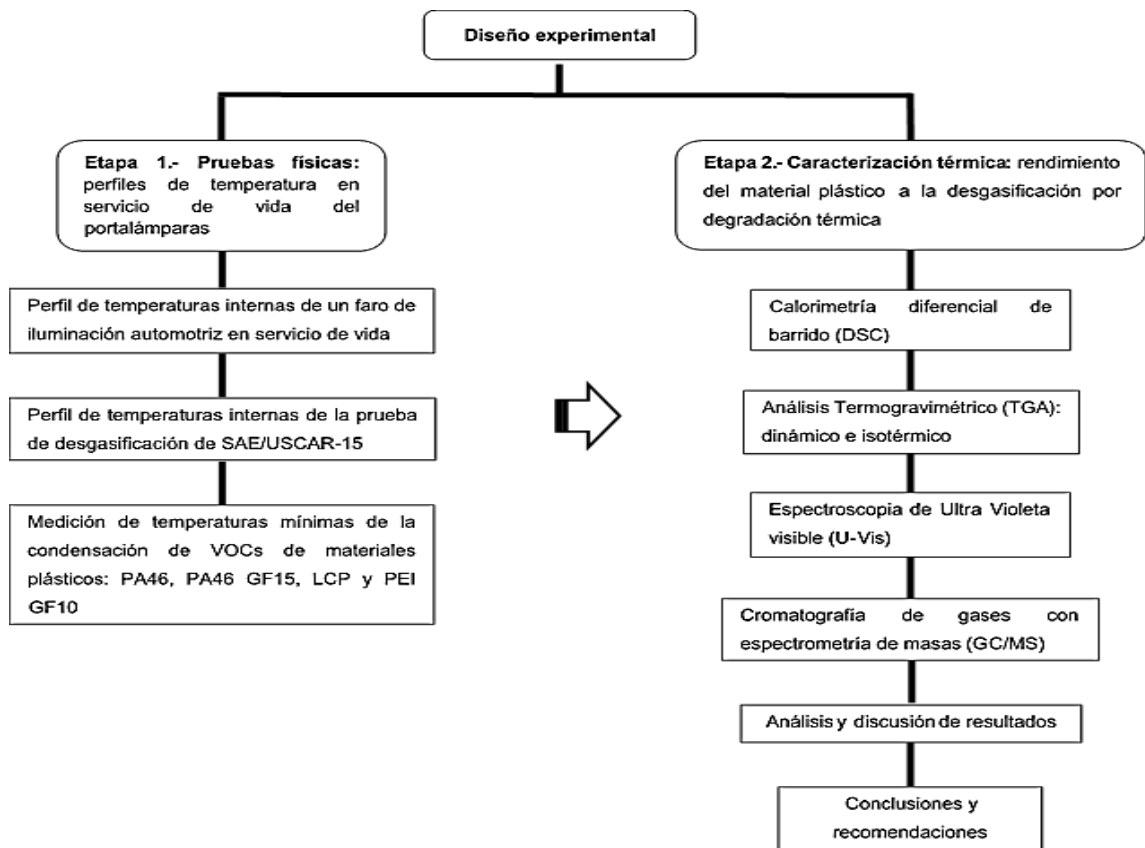


Figura 31.- Esquema de la metodología general [elaboración propia].

La investigación se dividió en dos etapas; las pruebas físicas y la caracterización térmica de los materiales plásticos, será la forma en que se presentará esta sección y el capítulo de resultados.

- La primera etapa consistió en el desarrollo de tres tipos de pruebas físicas para documentar la desgasificación de los materiales en su campo de aplicación. Se registraron las temperaturas internas de un faro de iluminación automotriz simulando su servicio de vida, para identificar las máximas temperaturas en las regiones del faro y determinar las zonas posibles de condensación de gases volátiles. El método de desgasificación de la SAE/USCAR-15 permitió obtener el perfil de temperaturas alcanzables por el portalámparas en los dispositivos de confinamiento, cuya norma rige los criterios de validación en los portalámparas de iluminación automotriz. También se evaluaron las temperaturas mínimas de la presencia inicial del condensado de componentes orgánicos volátiles (VOCs) en los materiales mediante un método interno de CEMM MEX.
- En la segunda etapa, se caracterizaron las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), la estabilidad a la degradación térmica, es decir la descomposición de cada material por medio de análisis termogravimétrico (TGA), la cuantificación del condensado de VOCs en un sustrato de vidrio usando espectroscopia de ultra violeta visible (U-Vis) y para finalizar, la identificación de los gases volátiles de cada material plástico por cromatografía de gases (GSC).

Las mediciones en la primera etapa, con el faro y los dispositivos de la prueba física SAE/USCAR-15 lograron determinar mediante los perfiles de temperatura de ambas pruebas, la temperatura máxima de 220°C en la que puede verse expuesto el portalámparas en condiciones atípicas. Esto dependerá del diseño del faro y suele variar con grandes fluctuaciones dependiendo del área de confinamiento. La temperatura máxima de 220°C se utilizó más adelante en la segunda etapa para evaluar la máxima desgasificación en los materiales plásticos de estudio.

6.1.- Etapa 1.- Pruebas físicas: perfiles de temperatura en servicio de vida del portalámparas

6.1.1.- Perfil de temperaturas internas de un faro de iluminación automotriz en servicio de vida

En este estudio, se midieron las temperaturas que se generan internamente en un faro de iluminación automotriz simulando su servicio durante 17 horas de trabajo, con el objetivo de identificar la temperatura máxima entre las regiones A, B, C y D. En la Figura 32, se presenta el modelo de faro utilizado en esta prueba física, cuyo diseño cuenta con cuatro regiones (A, B, C y D), estas regiones o cavidades del faro albergan un tipo de conjunto portalámparas/bulbo diferente entre las regiones para cumplir con su tarea según el diseño del faro.



Figura 32.- Modelo de faro de iluminación automotriz utilizado para evaluar las temperaturas internas [elaboración propia].

El diseño de un faro está sujeto al requerimiento del cliente OEM (Original Equipment Manufacturer), estos diseños son tan diversos, debiendo cumplir con estándares como la ECE R112 y ECE R98 (demanda una distribución de luz visible a largo alcance, centrada e intensa) [65-68] limitando su diseño, así como otros estándares más comunes, la SAE J1383, FMVSS 108 y CMVSS 108) [69-71], principalmente modifican las regiones de confinamiento en tamaño y forma cambiando el alargamiento del faro para cumplir con los parámetros de

iluminación (distribución luminosa, diseño de parábola, longitud focal, etc.). Estas modificaciones, sumado a los materiales de fabricación del propio faro, el tipo de bulbo (flujo luminoso) y el portalámparas utilizado, llegan a determinar las distintas temperaturas internas que se generan en servicio de vida [69-71]. En la tabla 10, se especifican las dimensiones aproximadas del faro utilizado y de cada región de confinamiento del portalámparas.

Tabla 10.- Dimensiones de las regiones del faro de iluminación automotriz [elaboración propia].

Dimensiones aproximadas del faro (50x30x20cm)					
Cavidad ò región del faro	Ancho (cm)	Largo (cm)	Profundidad (cm)	Área (cm²)	Volumen (cm³)
Región A	13	9	11	117	1287
Región B	11	11	12	121	1452
Región C	17	20	10	340	6800
Región D	10	6	3	60	180

El diseño del faro utilizado cuenta con las regiones (A, B, C y D), cada región aloja un tipo diferente de lámpara y su portalámparas correspondiente. Cabe señalar que el faro, no es fabricado o ensamblado por CEMM MEX, su diseño es ajeno a la empresa, se obtuvo con el fin de realizar la prueba física. El diseño de los portalámparas que pertenecen a la configuración del faro, no son indicadas en esquema y dibujos en la tesis por motivos de confidencialidad con la empresa. Sin embargo, en la tabla 11 se describe la capacidad de cada lámpara que pertenece a la configuración del faro.

Tabla 11.- Bulbos utilizados en el faro de pruebas de medición de temperaturas internas [elaboración propia].

Región del faro	Descripción de lámparas	Capacidad		
		Voltaje (V)	Corriente (Amp)	Potencia (W)
A	Bulbo Bi-filamento ámbar T20	12	1.75	21
B	Bulbo monofilamento HB3	12	5	60
C	Bulbo monofilamento H11	12	4.583	55
D	Bulbo monofilamento w5w	12	0.41	5

El procedimiento de la prueba física ha tomado algunas consideraciones del método descrito en la norma VW 80191 para medir las temperaturas máximas de un faro simulando su posición en el vehículo mediante una cámara climática [72], a continuación, se describen los pasos.

1. Puntos de medición: se definió el punto de medición a la zona del portalámparas más cercana al bulbo. La distribución de calor generalmente de un bulbo cuando esta energizado, es descendente ubicando la zona más caliente de un bulbo en el filamento, normalmente en el centro del bulbo distribuyendo las zonas calientes hacia abajo en su base. Con esto, se midió la temperatura a la que se expone un portalámparas dentro del faro.

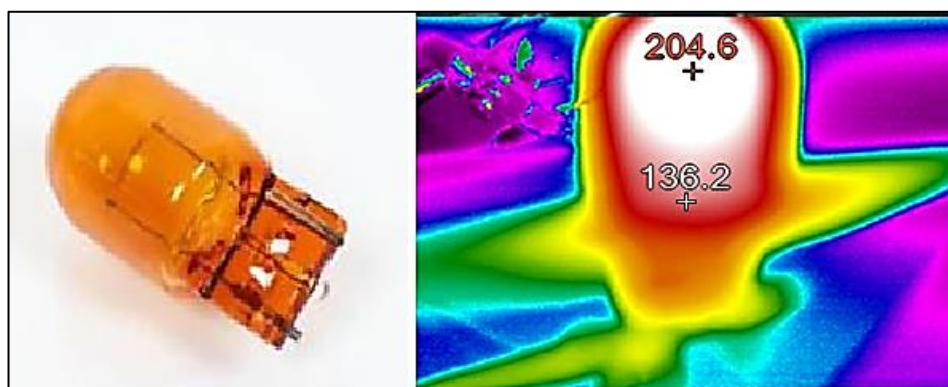


Figura 33.- Imagen térmica: distribución de calor en un bulbo T20 ámbar después de ser energizado por 60 minutos, indicando la temperatura máxima 204.6°C en el centro del filamento y distribuyendo el calor de forma descendente hacia la base del bulbo [elaboración propia].

2. Instrumentación de medición: para la medición de las temperaturas, se utilizaron termopares flexibles tipo J (modelo Kapton Tmax 315°C), En la Figura 34 se aprecia una representación de la localización de medición del termopar en el portalámparas.

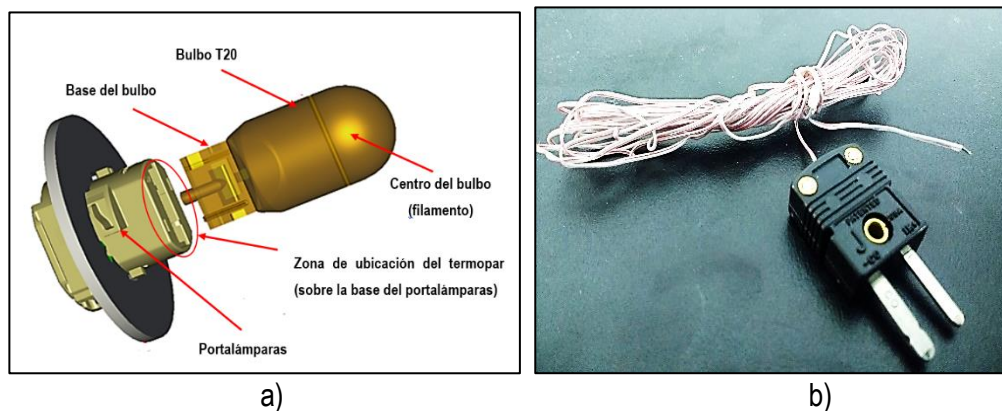


Figura 34.- a) Localización del termopar tipo J en el portalámparas. b) Termopar tipo J (modelo kapton Tmax 315°C) [elaboración propia].

3. Condiciones de entorno: para tomar las mediciones de temperatura de servicio se energizaron los componentes de las cuatro regiones A, B, C y D por 17 horas controlando la temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ mediante una cámara climática de la marca Cincinnati modelo CV-32-6-6-SC/AC.



Figura 35.- Cámara climática marca Cincinnati modelo CV-32-6-6-SC/AC [elaboración propia].

4. Montaje del faro: la demanda de energía por el faro de pruebas es de un voltaje de 14V y de corriente de 12 Amp, el cual fue suministrado por una fuente de poder modelo N8734A. Como se ve en la Figura 36 el faro es colocado dentro de la cámara climática en posición de 90° simulando la posición en el vehículo.



Figura 36.- Faro de iluminación automotriz colocado en posición de 90°C dentro de la cámara climática [elaboración propia].

5. Registro de datos: las temperaturas alcanzadas por el faro se registraron mediante un datalogger KRYPTONi_8xTH, cuyo dispositivo sirve como interface para conectar los termopares y graficar su comportamiento mediante el software DEWESoft X2 durante el tiempo establecido de la prueba física-ambiental.

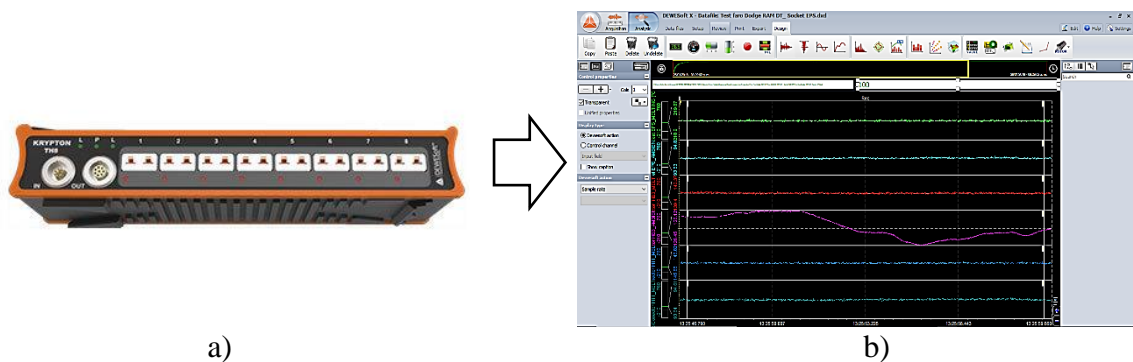


Figura 37.- Registro de temperaturas del faro de iluminación automotriz: a) datalogger KRYPTONi_8xTH y b) grafica DEWESoft X2 [elaboración propia].

6.1.2.- Perfil de temperaturas internas de la prueba de desgasificación de la SAE/USCAR-15

La prueba física de desgasificación descrita por la SAE/USCAR-15 es el método oficial de validación para los portalámparas que rige a los fabricantes de este producto, valora la respuesta del componente a la desgasificación por incrementos de temperatura que se generan por el bulbo energizado, simulando las condiciones dentro de un faro de iluminación automotriz [73]. Hay que destacar, que esta prueba física es algo ambigua, únicamente evalúa si hay o no la presencia del condensado de componentes orgánicos volátiles (VOCs), pero no logra cuantificar dicho condensado, siendo este el principal propósito del proyecto de tesis, para evaluar el rendimiento a la desgasificación de los materiales plásticos.

La SAE/USCAR-15 (sección 6.5.- Desgasificación) asegura la confiabilidad del portalámparas ante la presencia de condensación de VOCs en un sustrato de vidrio utilizando dispositivos para encapsular el portalámparas mientras el bulbo se encuentra energizado. El propósito de incluir esta prueba física en este estudio es determinar el perfil de temperaturas máximas que se generan en estos dispositivos cuando el portalámparas está en funcionamiento. Para esta prueba se usaron los portalámparas a, b, c y d, se pueden ver en la Figura 7, fabricados con los materiales PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10, se usaron 2 muestras por cada material plástico. El dispositivo de confinamiento permite montar el portalámparas, la contraparte y el bulbo, encapsulando el portalámparas, dejando solo un orificio como ventila muy parecido a las ventilas de algunos faros. En la Figura 38, se pueden observar las dimensiones del dispositivo de calentamiento, según la norma SAE/USCAR-15 se diferencian dos tipos, el A de 45mm y el B de 65mm (lado por lado).

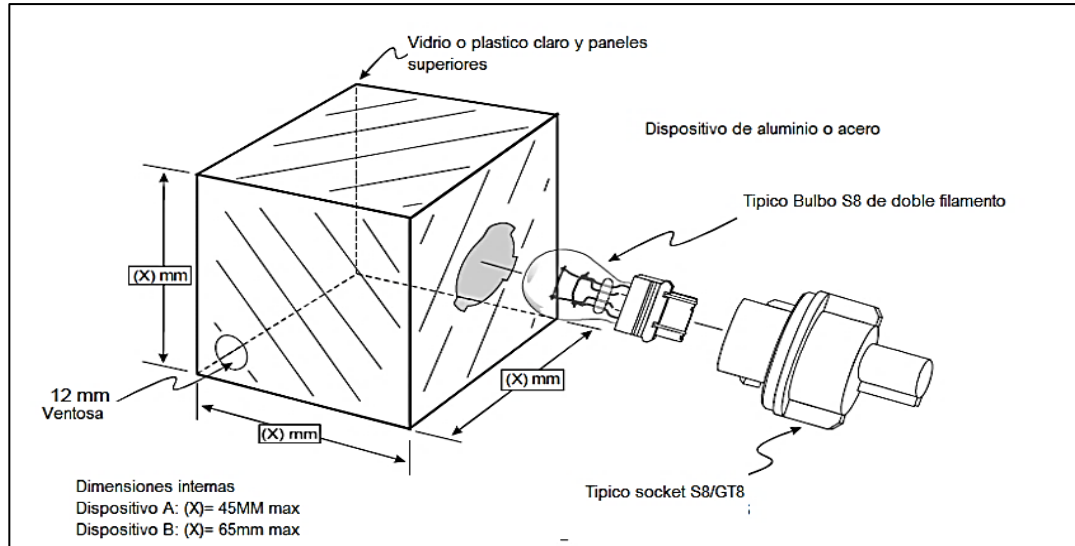


Figura 38.- Dispositivo de confinamiento para la prueba de liberación de gases SAE/USCAR-15 [73].

La prueba física de desgasificación (sección 6.5.- Desgasificación) se realizó tomando las siguientes consideraciones.

1. Selección del dispositivo de confinamiento: la selección del dispositivo en uso es de acuerdo al tipo y potencia del bulbo que le corresponde al portalámparas, esto se aprecia en la tabla de condiciones de la prueba de liberación de gases de la norma SAE/USCAR-15 (sección 6.5.2.- Procedimiento de desgasificación) [73].

Tabla 12.- Dispositivos de confinamiento de acuerdo al bulbo en los portalámparas a, b, c y d [elaboración propia].

Dispositivo de confinamiento	Portalámparas	Familia del Bulbo	Capacidad		
			Voltaje (V)	Corriente (Amp)	Potencia (W)
B (65mmx65mmx65mm)	A	Bulbo WBL FL.29 (mono filamento)	12	2	24
B (65mmx65mmx65mm)	B	Bulbo T20 (bi filamento)	12	4.583	55
A (45mmx45mmx45mm)	C	Bulbo W16W (mono filamento)	12V	1.75	21
A (45mmx45mmx45mm)	D	Bulbo W5W (mono filamento)	12V	0.41 Amp	5W

2. Limpieza y verificación de partes: se usó un sustrato de vidrio para observar la condensación de los gases liberados por el portalámparas. Para asegurar que el montaje del portalámparas esté libre de contaminantes (fluidos o partículas extrañas), se limpia el dispositivo de confinamiento, la contraparte, el bulbo y el sustrato de vidrio con acetona o alcohol antes de la prueba.

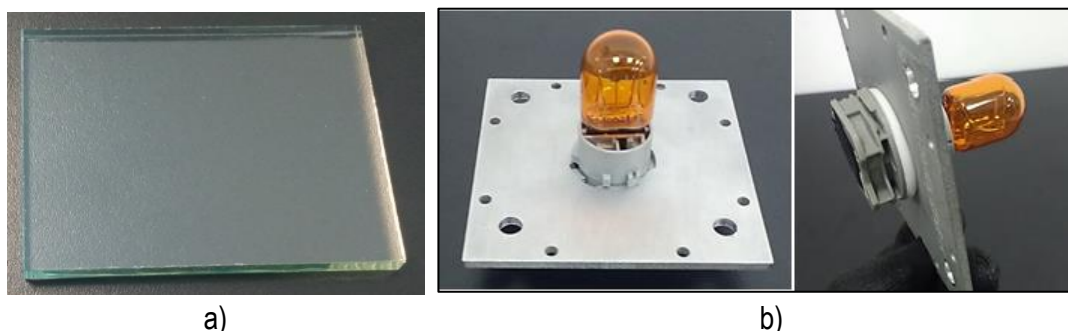


Figura 39.- Limpieza y verificación de partes del dispositivo de confinamiento: a) Sustrato de vidrio de muestreo y b) Contraparte del portalámparas [elaboración propia].

3. Instrumentación de medición: la medición de las temperaturas alcanzables por el portalámparas se tomó mediante un termopar flexible tipo J (modelo Kapton Tmax 315°C) colocada en la zona más caliente del portalámparas (es la zona más cercana al bulbo) se puede ver en la Figura 34.
4. Montaje de los dispositivos de confinamiento: el dispositivo se montó en una cámara climática de marca Cincinnati modelo CV-32-6-6-SC/AC a temperatura de 50°C, simulando las condiciones de temperatura del faro posicionado en el vehículo. Energizando el bulbo a 14 voltios para el montaje del portalámparas durante un periodo de 10 días. Después de este período de 10 días, se descontinúa el voltaje y se enfría a temperatura ambiente.



Figura 40.- Montaje de los dispositivos de confinamiento para arranque de la prueba de desgasificación SAE/USCAR-15 dentro de la cámara climática [elaboración propia].

5. Registro de datos: los incrementos de temperatura fueron registrados mediante un datalogger KRYPTONi_8xTH, el registro de datos se observa en una gráfica donde se aprecia la temperatura en función del tiempo. Después de la prueba, el portalámparas no debe estar distorsionado. El portalámparas debe funcionar normalmente y el etiquetado debe ser legible. Cualquier indicación de liberación de gases en la placa de vidrio es un fallo funcional.

6.1.3.- Medición de temperaturas mínimas de la condensación de VOCs de materiales plásticos: PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10

El propósito de esta prueba fue determinar las temperaturas mínimas del proceso inicial de desgasificación mediante el calentamiento de resina virgen de los materiales de estudio. Se obtuvieron muestras con presencia del condensado de componentes orgánicos volátiles (VOCs) en un sustrato de vidrio con dimensiones 30x110x1mm, normalmente estos sustratos son usados para microscopia óptica. El estudio se enfocó en los siguientes termoplásticos: 1) PA46 virgen es una poliamida natural, sin refuerzos, en forma granulada en pellets; 2) PA46 GF15 virgen es una poliamida con 15% de fibra de vidrio, en forma granulada en pellets; 3) LCP virgen, polímero de cristal líquido con 30% de mineral, en forma granulada en pellets; y , 4) PEI GF10 es polieterimida con 10% de fibra de vidrio, cuya muestras fueron tomadas a partir de trozos de un portalámparas.

Para esta prueba se diseñó un dispositivo que permite controlar el calentamiento del material plástico utilizando un bulbo energizado. El dispositivo tiene dimensiones de 30x110x22mm fabricado en acero inoxidable, forma un espacio de confinamiento y en la parte superior se colocó el sustrato de vidrio para monitorear la condensación de VOCs (ver Figura 41).

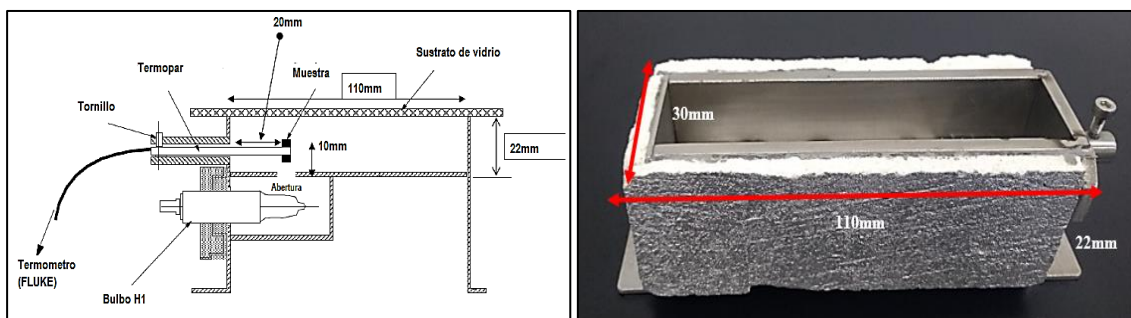


Figura 41.- Dispositivo de calentamiento para evaluar visualmente la condensación de gases de acuerdo a método interno CEMM MEX [74].

Las muestras fueron recolectadas directamente de los sacos de resina, resguardadas antes de su estudio en un recipiente desecador. Se tomaron 2 muestras por cada material plástico con un peso aproximadamente de 0.20 gramos, esto es válido solo para termoplástico y metales.



Figura 42.- Muestras de resina virgen de PA46 y PA46 GF15 en forma de pellets [elaboración propia].

Todas las muestras fueron a partir de resina virgen, exceptuando la muestra de PEI GF10 que usó pequeños trozos de portalámparas fabricado con este material, por ser una resina no inyectada en la planta.



Figura 43.- Muestras de PEI GF10 cortadas a partir del portalámparas [elaboración propia].

Para determinar las temperaturas mínimas de condensación de VOCs en los materiales de estudio, se procedió de la siguiente manera:

1. Limpieza de partes: previo a los análisis físicos con el dispositivo de calentamiento, se aseguró que la muestra estuviese exenta de una superficie contaminante, se limpió el interior del dispositivo con acetona y se colocó la muestra sobre una malla metálica, asegurando que la distribución de calor sea uniforme a través de toda la muestra. La presencia de liberación de gases se apreció en forma de una condensación en el área fría del sustrato de vidrio montada en la parte superior del dispositivo.



Figura 44.- Malla metálica dentro del dispositivo de calentamiento para soporte de la muestra y sustrato de vidrio [elaboración propia].

2. Medio de calentamiento: se utilizó un bulbo H1-12V-55W para incrementar gradualmente la temperatura a la que se expone la muestra en el dispositivo.

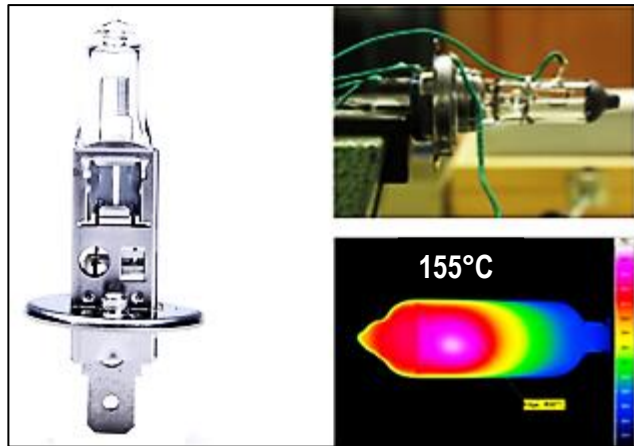


Figura 45.- Ubicación del punto más caliente del bulbo H1 mediante imagen térmica [elaboración propia].

3. Instrumentación de medición: para medir la temperatura a la que se degrada el material y en la que hay condensación por liberación de gases, se colocó un termopar flexible tipo J debajo de la superficie de la muestra sobre la rejilla de aluminio, censando la temperatura en el centro de la rejilla.

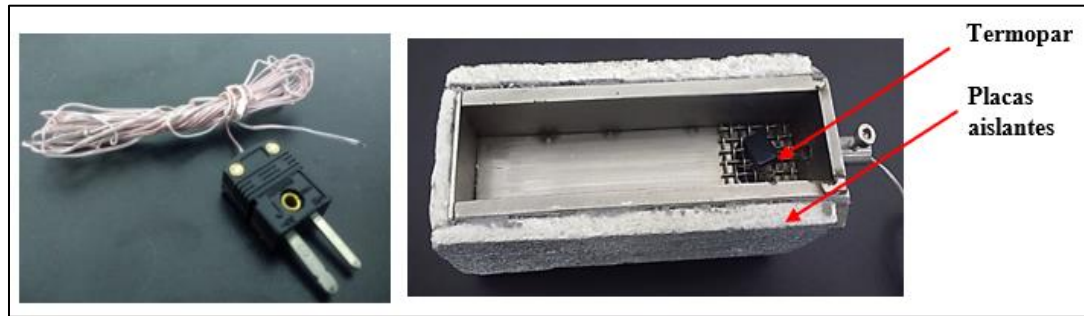


Figura 46.- Termopar y placas aislantes del dispositivo de liberación de gases [elaboración propia].

4. Proceso de medición: el procedimiento se dividió en dos calentamientos para detectar la temperatura en que hay emisión de VOCs. Para el 1ºer calentamiento se energizó la lámpara en incrementos de 1Volt (a partir de 1Volt) estabilizando por lo menos 15 minutos en cada etapa. La inspección visual se realizó bajo el ojo y la luz ambiental, iniciando a partir de 80°C. En la Figura 47 se observa el termómetro (FLUKE 53/54 II) y el termopar tipo J (modelo Kapton Tmax 315°C) como la instrumentación de medición junto al dispositivo de calentamiento.

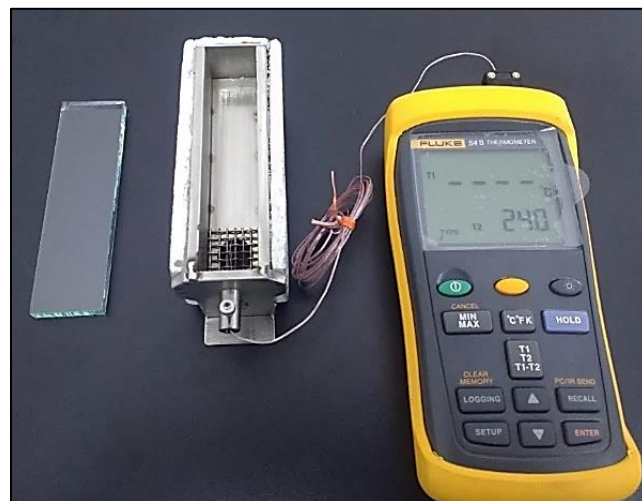


Figura 47.- Ensamble del dispositivo de confinamiento [elaboración propia].

El 2ºdo calentamiento reinició la prueba con una nueva muestra del mismo material a una temperatura aproximadamente de 40°C por debajo de la temperatura encontrada durante la primera medición. A partir de que se encontró la temperatura mínima de condensación por emisión de VOCs, se dejó la muestra aproximadamente a 30 minutos más a esta temperatura para visualizar el nivel máximo de condensación.



Figura 48.- Ejemplo de medición visual de desgasificación [elaboración propia].

Para finalizar con el estudio, los resultados visuales del condensado de VOCs en el sustrato de vidrio fueron clasificados por niveles de concentración evaluadas solo mediante inspección visual del ojo y bajo luz ambiental, establecido por Valeo Lighting Systems bajo su propia metodología la cual fue base para desarrollar esta prueba física en CEMM MEX [74]. Los criterios de la clasificación por niveles de condensado de gases se resumen en la tabla 13 y se aprecian de forma visual como ejemplo de ellos en la Figura 49.

Tabla 13.- Criterios de clasificación por niveles de condensado de la prueba de liberación de gases [elaboración propia].

Nivel	Definición	Aspecto
0	No hay liberación de gases	No hay liberación de gases y no se detecta
1	Muy poca liberación de gases	Apenas visible o detectable (incluso inclinando la placa de vidrio)
2	Baja liberación de gases	Un poco visible por la inclinación, validando varias veces la placa de vidrio
3	Liberación de gases	Visible a simple vista o detectable

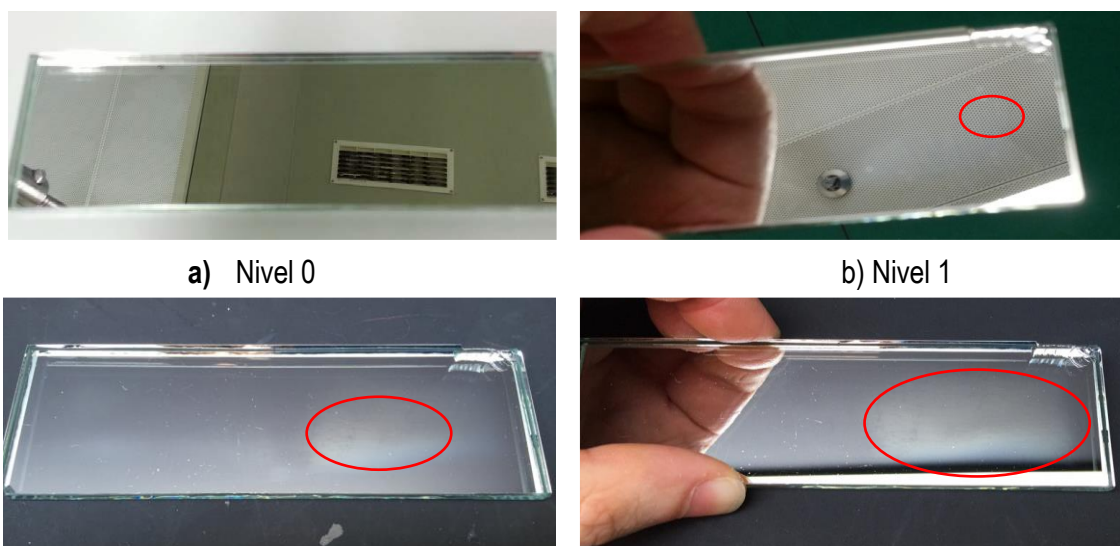


Figura 49.- Aspecto de los niveles de condensado de la prueba de liberación de gases [74]

6.2.- Etapa 2.- Caracterización térmica: rendimiento del material plástico a la desgasificación por degradación térmica

6.2.1.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La determinación de las temperaturas de transición térmica mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se ha realizado bajo la norma ASTM D 3418-12 mediante el equipo DSC-822 Mettler Toledo. Se colocaron muestras de resina virgen en forma de pellets, con un peso entre 8 a 9mg de cada material plástico en estudio (PA46, PA46 GF15, LCP y PEI), bajo un ciclo de calentamiento / enfriamiento / calentamiento en un intervalo de temperatura de 0 a 400°C; todas las fases se realizaron a una velocidad de 10°C/min. En resumen, este ensayo se trata de colocar una pequeña cantidad de la muestra en el equipo mientras se hace un barrido de temperatura. El equipo tiene dos cámaras, una vacía y la otra con la muestra, de manera que en todo momento compara el calor de ambas cámaras para captar el calor desprendido o absorbido por la muestra.

Con el DSC logramos estudiar las transformaciones de los materiales plásticos en respuesta a la exposición de temperatura, midiendo las temperaturas de transición de primer orden (fusión) y de segundo orden (transición vítrea) con el objetivo de conocer el comportamiento térmico del material. Recordemos que, en funcionamiento, el portalámparas se ve expuesto a altas temperaturas (va mas de los 100°C hasta no menos de 220°C) dentro del faro y de los dispositivos de confinamientos SAE/ USCAR-15 (más de 100°C hasta los 150°C), por tanto, su desempeño puede verse afectado o comprometido.

6.2.2.- Análisis Termogravimétrico (TGA): dinámico (temperatura ambiente a 800°C) e isotérmico (a 220°C)

El análisis termogravimétrico [75] permitió estudiar la descomposición del material en función de la temperatura y el tiempo de exposición. Se realizaron 2 diferentes tipos de análisis termogravimétricos (TGA), un análisis TGA dinámico para observar el desempeño de los materiales plásticos y la evolución de las emisiones de gases (desprendimiento de VOCs) en respuesta a su exposición a muy altas temperaturas (hasta 800°C). Mientras el análisis TGA isotermico permitió evaluar la perdida de material volátil para cada material plástico a una temperatura de 220°C durante 120 minutos de calentamiento, simulando las condiciones de incrementos de temperatura en un faro de iluminación automotriz que se registraron en los resultados de la prueba física 6.1.1 y 7.1.1.

Se analizaron por termogravimetría (ASTM E 1131-08) muestras de poliamidas PA46 y PA46 con refuerzo de 15% de fibra de vidrio, un polímero de cristal líquido (LCP) con 30% de refuerzo de mineral y una polieterimida (PEI) con 10% de fibra de vidrio. Se utilizó un equipo TGA-5000 de la marca TAINstruments para los análisis por termogravimetría dinámica; las condiciones a las que se analizaron las muestras son de intervalo de temperatura ambiente a 600°C en una atmósfera de nitrógeno con un flujo continuo de 10mL/min y de 600 hasta 800°C en atmosfera de oxigeno con una misma velocidad de calentamiento para ambos tipos de atmosfera de 10 °C/min.

En el caso de los análisis isotérmicos se utilizó un TGAQ500 de la misma marca TAinstruments, se emplearon condiciones de temperatura hasta 220°C por 120 minutos con velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmosfera de nitrógeno y oxígeno con un flujo continuo de 10mL/min.

6.2.3.- Espectroscopia de Ultra Violeta Visible (U-Vis)

Se utilizó el espectrofotómetro UV-vis-NIR 5000 VARIAN (175-3300nm) para llevar a cabo la caracterización de concentraciones de componentes orgánicos volátiles (VOCs) condensados en un sustrato de vidrio con espesor de 1mm. La cuantificación del condensado de VOCs evaluó el rendimiento de la desgasificación de los materiales plásticos a partir de la reducción de transmitancia de luz visible después de exponer las muestras en un rango de 200 a 800nm, cubriendo así el espectro de luz visible 400 a 700nm. Se replicó entonces para la obtención de VOCs de las resinas virgen, las condiciones máximas de temperatura, que generan una degradación térmica en el portalámparas a 220°C donde se produce el mismo fenómeno de condensado en su campo de aplicación, pero, sobre superficies como el reflector y difusor de un faro de iluminación automotriz.



Figura 50.- Espectrofotómetro utilizado para medición de transmitancia de U-Vis [elaboración propia].

Los componentes orgánicos volátiles (VOCs) de los materiales plásticos fueron depositados en la placa de vidrio utilizando el dispositivo de calentamiento de la prueba física de la sección 6.1.3 y 7.1.3 de este trabajo. Los sustratos de vidrio utilizados para llevar a cabo el estudio tienen dimensiones de 30x110x1mm, antes de la prueba de calentamiento fueron limpiadas con acetona y secadas con papel absorbente desechable evitando cualquier contaminación sobre su superficie.

La degasificación se produjo mediante el calentamiento de muestras de resina virgen con peso de 0.20 gramos para cada material, se calentó a 220°C por 20 minutos con el fin de obtener la máxima degasificación de la muestra. Se adaptó el dispositivo de calentamiento de la prueba física de la sección 6.1.3 y 7.1.3 reduciendo el área de confinamiento al sellarlo con una barra metálica dejando un área expuesta al condensado de 30x30mm.

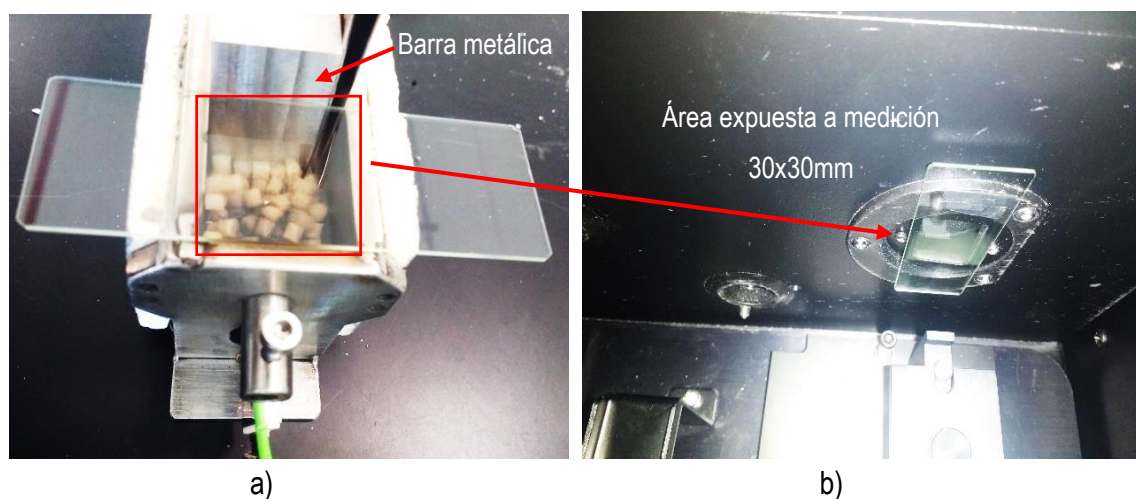


Figura 51.- a) Degasificación de PA46 por calentamiento a 220°C durante 20 minutos. b) Colocación del sustrato de vidrio con condensado de VOCs dentro del espectrofotómetro alineado a la apertura de haz de luz para su medición [elaboración propia].

Para realizar las mediciones de transmitancia de luz visible sobre el sustrato de vidrio, primero se corrió una línea base en vacío como referencia para cada muestra, esto asegura una confiabilidad en las lecturas por el espectrofotómetro. Las muestras se dividieron en; 1) vidrio con cero condensado de VOCs, 2) vidrio con condensado VOCs de PA46, 3) vidrio con condensado VOCs PA46 GF15, 4) vidrio con condensado VOCs LCP, 5) vidrio con condensado VOCs PEI GF10. Para cada muestra se corrieron 3 lecturas diferentes en el

espectrofotómetro y en cuanto a las tres lecturas del sustrato de vidrio con condensado de VOCs de cada material, cada lectura corresponde a una muestra diferente, obtenido por calentamiento.

6.2.4.- Cromatografía de gases (GSC)

Se utilizó un cromatógrafo de gases Thermo Finnigan con detector selectivo de masas DSQ Trace 2000 para identificar los componentes orgánicos volátiles (VOCs) que se producen por calentamiento en muestras de resina virgen en forma pellets. Se caracterizaron los VOCs de los termoplásticos: 1) PA46 virgen (0.54 g) es una poliamida natural, sin refuerzos, 2) PA46 GF15 virgen (1.02 g) es una poliamida con 15% de fibra de vidrio, 3) LCP virgen (1.1 g) polímero de cristal líquido con 30% de mineral.

Las muestras se pirolizaron a 220°C durante 60 minutos en un tubo de cuarzo utilizando helio como vehículo. Posteriormente se inyectó la fracción de gases en la columna cromatográfica Thermo TG-5ms que se empleó para separar los gases, la cual tiene una longitud de 30m, un diámetro interior de 0.25mm, y un espesor de la fase de 0.25µm.

Capítulo 7.- Análisis y discusión de resultados

7.1.- Etapa 1.- Resultados de las pruebas físicas: perfiles de temperatura en servicio de vida del portalámparas

7.1.1.- Resultados del perfil de temperaturas internas de un faro de iluminación automotriz en servicio de vida

En las gráficas de la Figura 52 se aprecia el perfil de temperaturas internas del faro obtenidos durante la prueba física de servicio por 17 h mediante el uso de una cámara climática modelo CV-32-6-6-SC/AC a temperatura ambiente ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Los resultados muestran temperaturas máximas de trabajo muy variables para cada región del faro que van de los 124°C hasta 220°C . La máxima temperatura registrada es para la región A con 220.11°C . Los incrementos amplios de temperatura se pueden explicar tomando en cuenta que sus dimensiones de confinamiento ($13 \times 9 \times 11 \text{cm}$) son dos de las más reducidas en las cavidades del faro (región A y D), otro factor es la potencia eléctrica de 21W del bulbo usado, siendo además un bulbo bi-filamento ámbar (ver tabla 11 del capítulo 6). El filamento suministra calor para generar la energía suficiente para que el cátodo emita una cantidad de electrones adecuada, es decir que dos filamentos tendrán más capacidad de suministrar más calor y crear mayor energía luminosa [2].

De los datos registrados durante la prueba física podemos determinar una tendencia a la estabilización de la temperatura después de la primera hora, manteniendo variaciones de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ en las regiones A, B, C y D del faro. La región D de confinamiento es la más reducida ($10 \times 6 \times 3 \text{cm}$) y en temperaturas son menores a la región A, debido a la potencia eléctrica de 5W del bulbo asignado en esa región, además de ser monofilamento, por tanto, se produce menos calor. Aunque para esta zona es la que más variación presentó en la temperatura e incluso muestra un incremento gradual de la temperatura con respecto al tiempo y esto puede ser debido al fenómeno de transferencia de calor de las zonas más calientes a esta zona de menor temperatura.

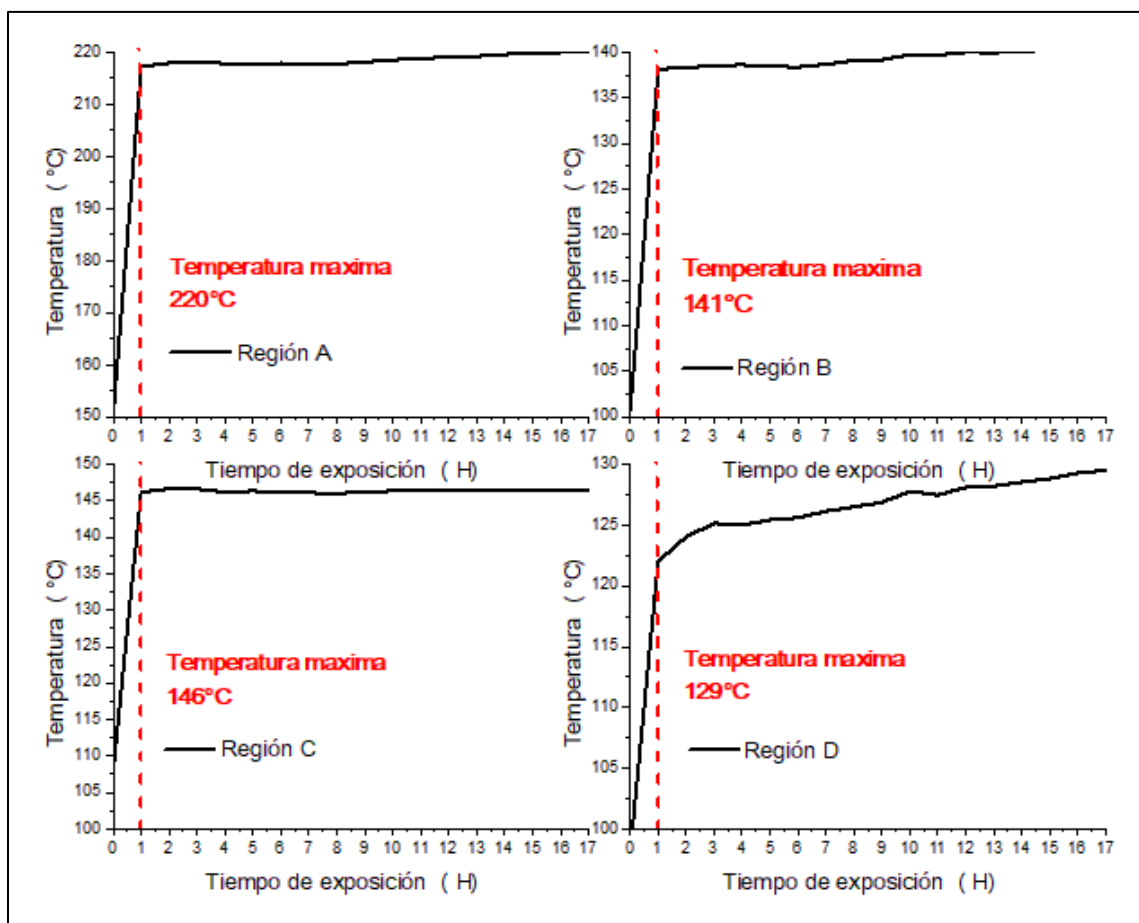


Figura 52.- Perfil de temperaturas internas del faro obtenidos durante la prueba física de simulación de servicio: región A (volumen de confinamiento de $1,287\text{cm}^3$) utilizó un bulbo bi-filamento de color ámbar de 21W; la región B (volumen de confinamiento de $1,452\text{cm}^3$) usó un bulbo monofilamento claro de 60W; región C (volumen de confinamiento $6,800\text{cm}^3$) con bulbo monofilamento de 55W; y la región D (volumen de confinamiento de 180cm^3) con bulbo monofilamento de 5W [elaboración propia].

La apariencia de los reflectores después del tratamiento se presenta en las imágenes de la Figura 53, en donde es posible apreciar las zonas de condensación de VOCs que se producen por degradación térmica de los portalámparas en el faro. Estos resultados son parte de otro modelo de faro de iluminación automotriz diferente al expuesto anteriormente.

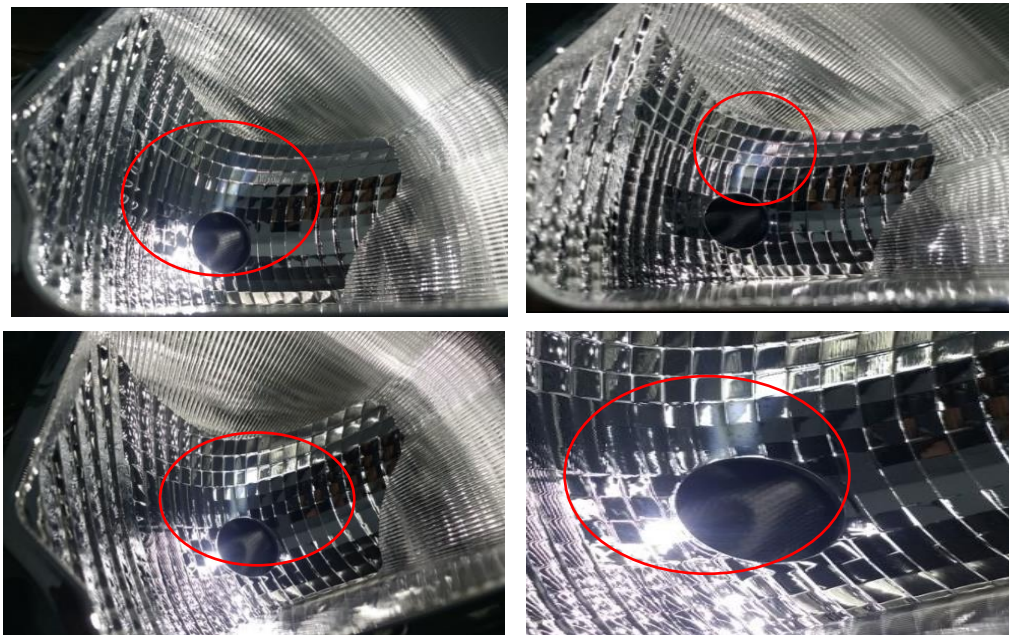


Figura 53.- Zonas de condensado por desgasificación en el reflector después de ser energizado el faro de iluminación automotriz sometido controlando las condiciones de en torno a $23\pm 5^{\circ}\text{C}$ en una cámara climática [elaboración propia].

Los resultados permitieron analizar la influencia de la potencia eléctrica y tipo de bulbo utilizado; y el espacio de confinamiento en los aumentos o disminución de temperatura en las regiones del faro. Estos factores y el rendimiento a la desgasificación de los materiales usados en la fabricación de portalámparas, pueden producir y controlar el área de la niebla o la concentración de VOCs sobre las superficies internas del faro como los reflectores o el difusor, muy parecido por el estudio de humedad relativa en el faro [12].

7.1.2.- Resultados del perfil de temperaturas internas de la prueba de desgasificación de la SAE/USCAR-15

En la Figura 54 se presentan los perfiles de las temperaturas internas que se alcanzaron dentro de los fixtures (A y B) durante la prueba de desgasificación siguiendo la metodología de la SAE/USCAR-15 [61]. En esta prueba experimental se sometió una muestra por cada diseño de los portalámparas (a, b, c y d) fabricados con los materiales de estudio (PA46, PA46 GF15, LCP, PEI GF10) energizados por diez horas continuas y en confinamiento.

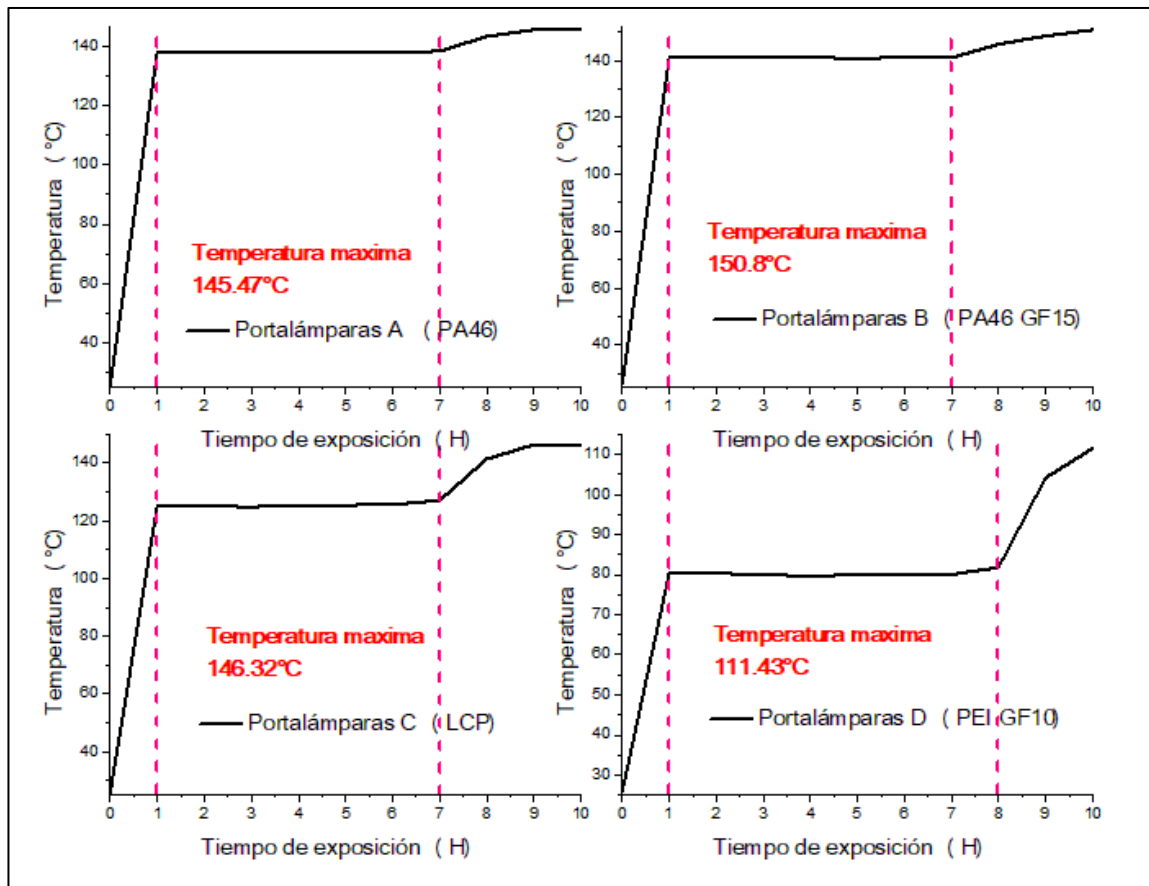


Figura 54.- Perfil de temperaturas de los dispositivos de confinamiento (A “45mm” y B “65mm”) de la prueba de desgasificación SAE/USCAR-15: portalámpara a (dispositivo B) con bulbo mono filamento de 24W, portalámpara b (dispositivo B) con bulbo bi filamento de 55W, portalámpara c (dispositivo A) con bulbo mono filamento de 21W y portalámpara d (dispositivo A) con bulbo mono filamento de 5W [elaboración propia].

Los resultados de la prueba física de la SAE/USCAR-15, muestran un rango entre 145°C y 150.8°C de temperaturas máximas en los portalámparas, siendo este último la mayor temperatura registrada correspondiente al portalámparas b, la cual puede deberse a la potencia eléctrica del bulbo de 55W como factor principal. Aunque el portalámparas d se confinó en el tipo de dispositivo más reducido de espacio (45mm), este usó un bulbo de menor potencia eléctrica (5W) obteniendo las temperaturas más bajas de la prueba. Las temperaturas muestran una tendencia de estabilización después de la primera hora con fluctuaciones de $\pm 8^{\circ}\text{C}$ en los portalámparas a y b, mientras las fluctuaciones son mayores en c y d. Más adelante los

portalámparas a, b y c muestran un incremento de temperatura después de la 7 hora, y 8 hora para el portalámparas d, el cual se debe a la relajación de la punta del termopar flexible, ya que entra en contacto con la superficie del bulbo, ver la posición del termopar en la Figura 34.

Los resultados de la prueba física de desgasificación condensados sobre las placas de vidrio se exponen en la Figura 55 de los portalámparas a, b, c, y d con los materiales en estudio.

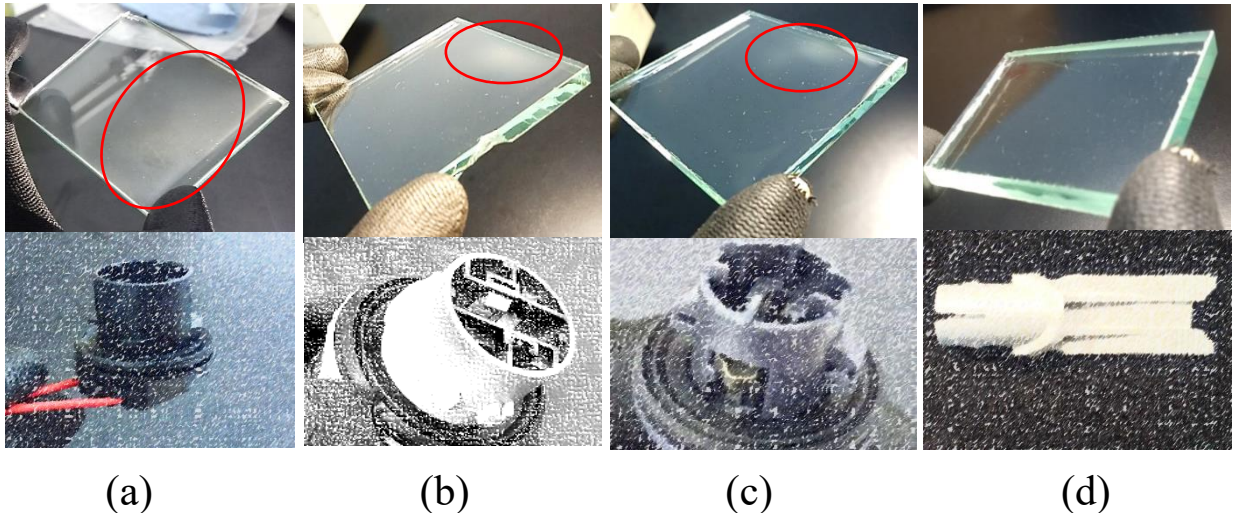


Figura 55.- Condensación de VOCs a partir de la degradación de portalámparas fabricados con PA46 (a), PA46 con 15% de fibra de vidrio (b), LCP (c) y PEI GF10 (d) [elaboración propia].

Las muestras indican una condensación de gases en los vidrios colocado en los dispositivos de confinamiento para cada portalámparas. Visualmente el área de condensación se aprecia para los materiales plásticos de PA46, PA46 GF15 y LCP; la muestra 1 de PA46 presenta un área más dispersa de la niebla cubriendo casi totalmente el vidrio; comparado con la muestra 2 de PA46 GF15 la concentración de la niebla se ubica a uno de los extremos del vidrio, visualmente se aprecia una densidad de material similar a la PA46. La condensación generada por el material de LCP indica también la presencia de niebla en la muestra 3, sin embargo, en la muestra 4 de PEI GF10 la visibilidad es mínima o casi nula.

La SAE/USCAR-15 evaluó visualmente la existencia de presencia de emisión de gases mediante la condensación en un sustrato de vidrio en los diseños de portalámparas, sin embargo, no permite cuantificar el área de condensación y, por tanto, no se determinó el rendimiento a la desgasificación de los materiales. Por lo que, en la caracterización térmica se cuantificó la concentración de los gases por espectroscopia de UV visible.

7.1.3.- Resultados de la medición de temperaturas mínimas de la condensación de VOCs de materiales plásticos: PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10

En la Tabla 14, se resumen las temperaturas de liberación de gases de los materiales PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10. Donde se puede observar que las temperaturas mínimas determinadas por la muestra dos (M2) de cada material correspondiente al segundo calentamiento muestran la formación de la condensación de gases de los materiales actuales donde las temperaturas mínimas se encuentran en un rango de 119.9 a 128.5°C en los materiales de PA46, PA46 GF15 y LCP. Mientras la temperatura mínima de la segunda muestra de PEI GF10 emite una condensación de VOCs a 209.5°C con nivel 1. Estos datos permiten una comparación entre los materiales plásticos usados actualmente por la empresa CEMM MEX en sus portalámparas.

Tabla 14.- Resumen de resultados de las temperaturas mínimas de condensación de VOCs observadas en las segundas muestras (M2) y las temperaturas de la primer muestra (M1) de PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10: se clasifico en niveles por apariencia del condensado de gases en el sustrato de vidrio, cuya evaluación fue bajo luz ambiental; todas las muestras fueron resina virgen granulada excepto la muestra de PEI GF10 tomada a partir de trozos de portalámparas, debido a que esta pieza no se inyecta en la planta [elaboración propia].

Material plástico	Muestra	Temperatura de condensado de VOCs	Tiempo de calentamiento	Nivel de condensación (evaluación visual)
PA46	M1 (1°er calentamiento)	168.4°C	15min	Nivel 3
	M2 (2°do calentamiento)	120.2°C	15 (+30 min)	Nivel 2
PA46 GF15	M1 (1°er calentamiento)	139.12°C	15 min	Nivel 2
	M2 (2°do calentamiento)	119.9°C	15 (+30 min)	Nivel 2
LCP	M1 (1°er calentamiento)	154.5°C	15 min	Nivel 2
	M2 (2°do calentamiento)	128.5°C	15 (+ 30min)	Nivel 2
PEI GF10	M1 (1°er calentamiento)	221.13°C	15min	Nivel 3
	M2 (2°do calentamiento)	209.5°C	15(+30 min)	Nivel 1

En las Figuras 56 y 57, se observan los portaobjetos con el condensado de VOCs marcadas con un círculo rojo, visualmente es difícil cuantificar el área de concentración por medio de esta prueba y medir el rendimiento de desgasificación de los materiales, sin embargo, la prueba visualmente decreta niveles de condensado según la apariencia en el sustrato de vidrio

(ver en la Figura 49 la apariencia de los niveles de condensado de gases sobre el sustrato de vidrio, según método interno de la empresa). Las primeras muestras (M1) de los materiales son el resultado del primer calentamiento que se realizó a partir de los incrementos rápidos de temperatura con 15 minutos de estabilización y los resultados de M2 son producto del segundo calentamiento donde se definió la temperatura mínima a partir de lecturas tomadas por debajo de la temperatura de M1 donde se estabilizaron las muestras a 30 minutos obteniendo la presencia inicial del proceso de condensación de gases a temperaturas más bajas de M1. En PA46 se obtuvo una temperatura de 168.4°C en el primer calentamiento de M1 con estabilizaciones de 15 min entre lecturas, con M2 se encontró presencia inicial del condensado a 120.2 con estabilizaciones de 30 minutos donde se inició la toma de lecturas 40°C por debajo de la temperatura de M1. Para PA46 GF15 y LCP se encontraron temperaturas mínimas de 119.9 y 128.5°C correspondientes a M2. PEI GF10 mostro una presencia inicial del condensado de gases a temperatura mínima de 209.5°C. Sin embargo, las temperaturas mínimas pueden modificarse solo por el hecho de aumentar el tiempo de sostenimiento.

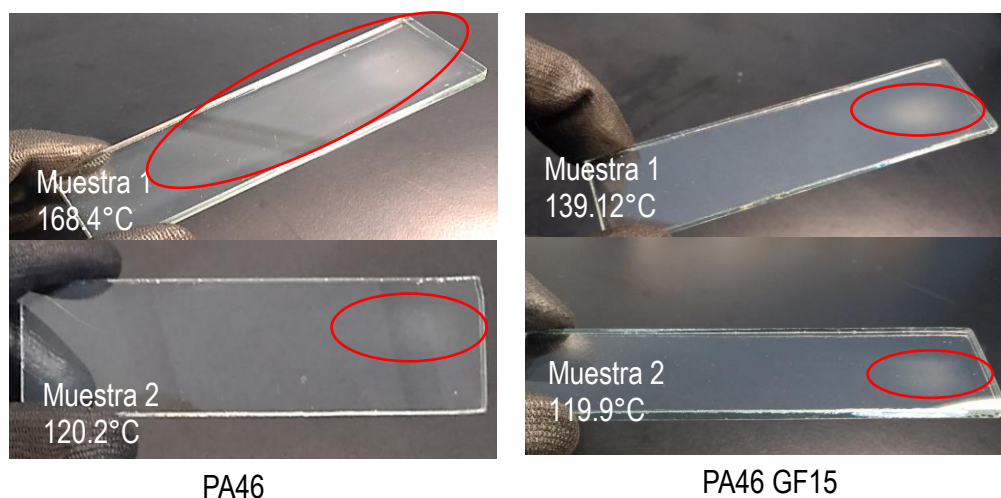


Figura 56.- Muestras del concentrado de VOCs sobre el sustrato de vidrio obtenidos para determinar la temperatura mínima del proceso inicial de desgasificación de PA46 (M1: nivel 3 y M2: nivel 2) y PA46 GF15 (M1, M2: nivel 2) [elaboración propia].

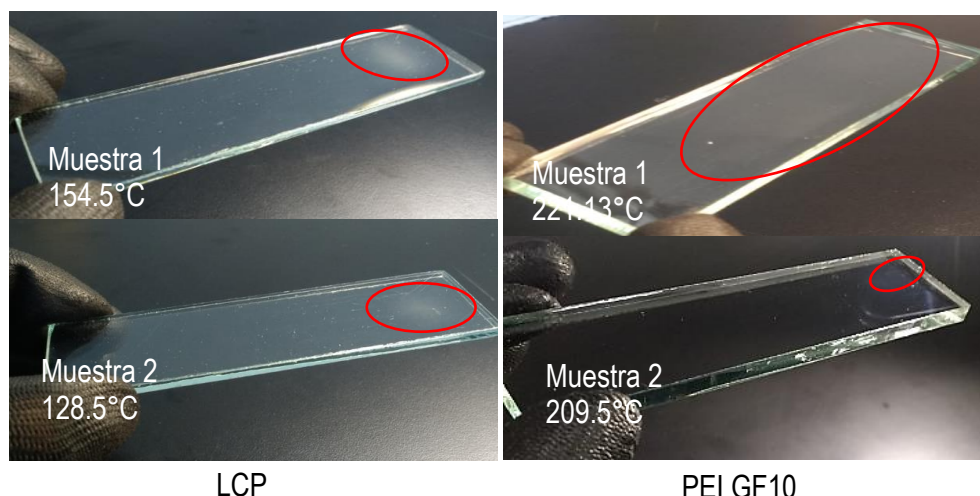


Figura 57.- Muestras del concentrado de VOCs sobre el sustrato de vidrio obtenidos para determinar la temperatura mínima del proceso inicial de desgasificación de LCP (M1, M2: nivel 2) y PEI GF10 (M1: nivel 3 y M2: nivel 1) [elaboración propia].

7.2.- Etapa 2.- Resultados de la caracterización térmica: rendimiento del material plástico a la desgasificación por degradación térmica

7.2.1.- Resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se usó la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para estimar las transiciones que ocurren en el material debido al efecto de la temperatura. Las variaciones de estas transiciones exponen los cambios de estructura ocurridos en los materiales plásticos de estudio. En las Figuras 90, 91 y 92 se muestran los termogramas del PA46, PA46 con 15% de fibra de vidrio, LCP con 30% de refuerzo de mineral y la polieterimida con 10% de fibra de vidrio.

El primer calentamiento (0 a 400°C) en los termogramas se realizó con el propósito de borrar el historial térmico de los materiales, la segunda curva se representa el enfriamiento (400°C a 0) de la muestra en la cual se observa la señal de cristalización, mientras que en el segundo calentamiento (0 a 400°C) se aprecian las regiones de transición vítrea y de fusión de los materiales determinados a una velocidad de 10°C/min.

En la Figura 58 y en la tabla 15, se aprecian los resultados de los termogramas por DSC del PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10 de la región de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m) del material plástico. Cuando un material plástico se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea, se produce una inflexión en la velocidad a la que el polímero absorbe energía cuando comienza el movimiento de la cadena a gran escala. El punto de inflexión para la muestra de PA46 se genera en 62.16°C y el valor de la T_g del PA46 con 15% de fibra de vidrio muestra un pequeño incremento a 64.17°C , tal como se observa en su termograma. El cambio es poco significativo de la T_g y puede ser explicado por la disminución de movilidad de las cadenas poliméricas del PA46 GF15 por la presencia de la fibra de vidrio. Por otra parte, el análisis de DSC determinó que la temperatura de fusión del PA46 es de 281.5°C similar al PA46 GF15 con 285.54°C . Para el caso de LCP presentó una T_g de 100.19°C y de fusión (T_m) 330.83°C , sin embargo, se ve sobrepasado por las propiedades de PEI GF10 con la T_g 215.37°C más alta, el cual le confiere mayor estabilidad térmica, como se verá en el análisis termogravimétrico. Este material es amorfo ya que no presenta temperatura de fusión de acuerdo a su termograma.

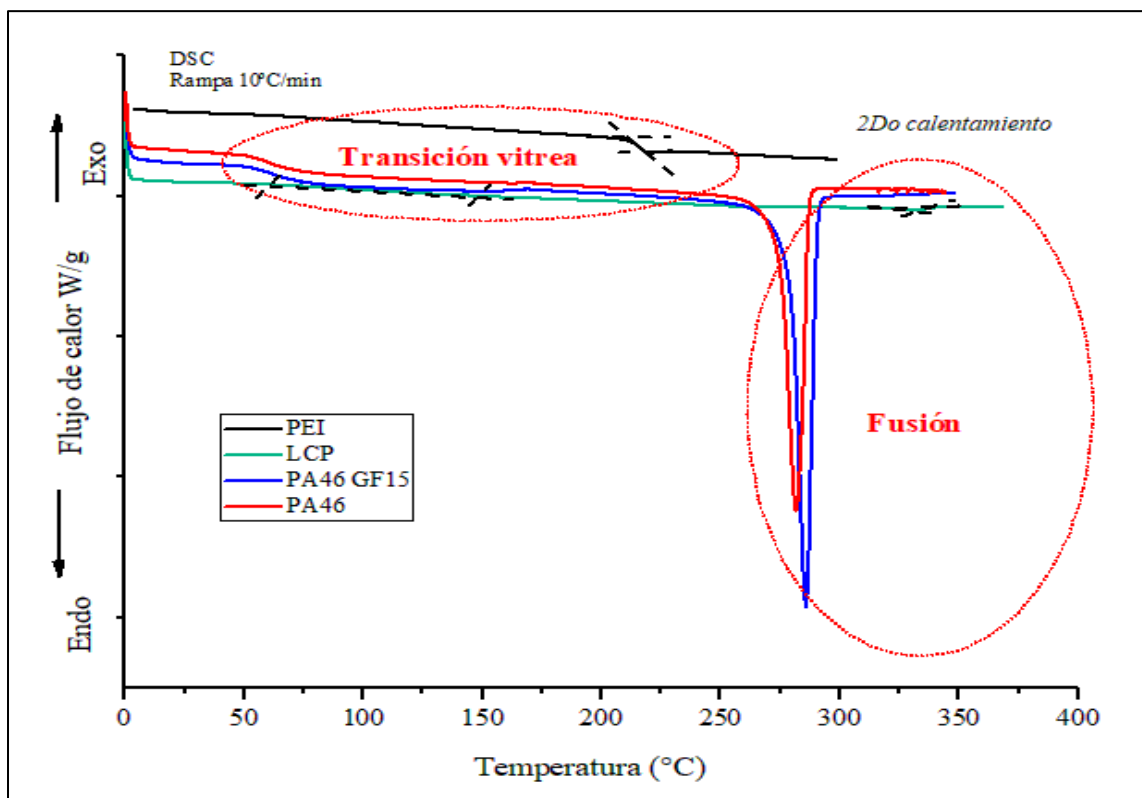


Figura 58.- Termogramas de DSC de 2do calentamiento de PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10 temperatura de transición vítrea y fusión [elaboración propia].

Tabla 15.- Resumen de las temperaturas características (T_g y T_m) de las muestras empleadas en el presente trabajo.

Material	Región de temperatura de transición vítrea			Región de temperatura de fusión		
	T_{eig} (°C)	T_{mg} (°C)	T_{efg} (°C)	T_{eim} (°C)	T_{pm} (°C)	T_{efm} (°C)
PA46	51.86	62.16	77.32	267.37	281.5	288.94
PA46 GF15	46.02	64.17	91.43	268.1	285.54	292.87
LCP	59.97	100.19	148.17	320.63	330.83	339.87
PEI GF10	207.08	215.37	220.93	-----	-----	-----

Los resultados de la temperatura de cristalización de PA46 y PA46 GF15 se pueden observar en los termogramas de la Figura 59 y en la tabla 16. Los valores de T_{pc} para un PA46 son de 256.22°C y del PA46 GF15 es 260.87°C. A 304.28 se aprecia el pico de cristalización (T_{pc}) de LCP, cuyo valor es el más alto de las muestras.

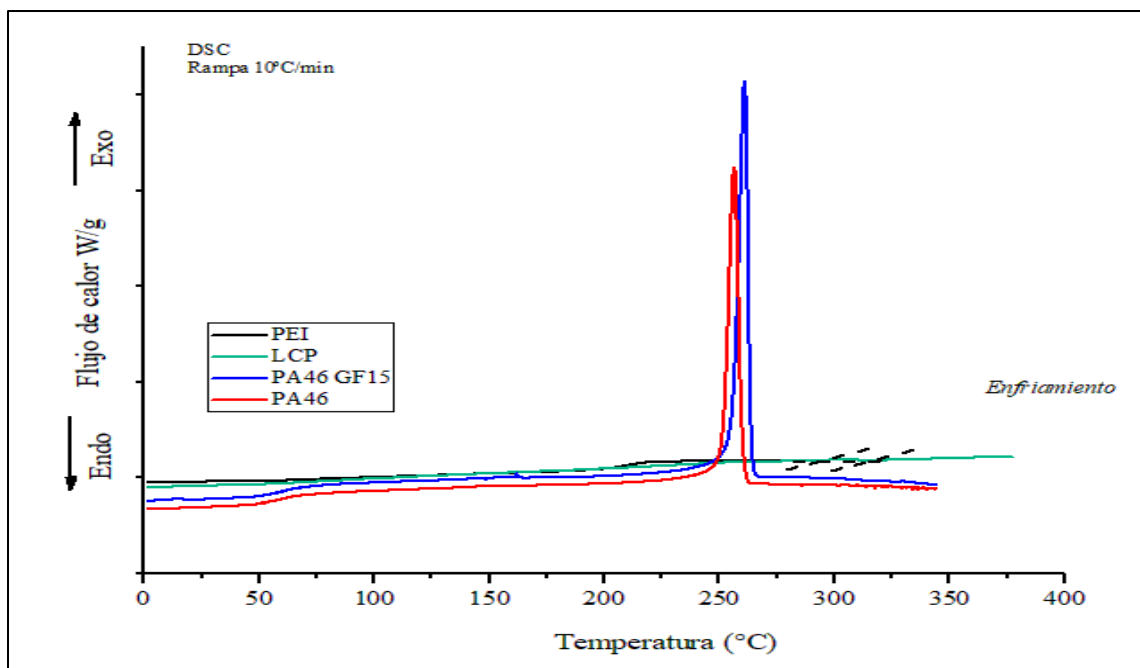


Figura 59.- Curvas de enfriamiento (temperatura de cristalización) obtenidas por DSC de PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10: el PEI GF10 es amorfo, la adición de 10% de fibra de vidrio no se refleja en el termograma, no presenta temperatura de cristalización [elaboración propia].

Tabla 16.- Regiones de las transiciones de primer orden (temperatura de cristalización) [elaboración propia].

Material	Región de temperatura de cristalización		
	Teic (°C)	Tpc (°C)	Tefc (°C)
PA46	245.81	256.22	262.5
PA46 GF15	249.58	260.87	265.52
LCP	294.13	304.28	314.3
PEI GF10	-----	-----	-----

7.2.2.- Resultados del análisis termogravimétrico (TGA dinámico)

Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) nos permitió evaluar la descomposición de los materiales plásticos en respuesta a la exposición a altas temperaturas. El envejecimiento acelerado de los polímeros a menudo implica la generación de material volátil por las reacciones de degradación oxidativa o pirolítica intrínseca de las reacciones físico-químicas del polímero. En las Figuras 60, 61, 62 y 63 se muestran los termogramas del análisis dinámico, se evaluó la estabilidad térmica de los materiales plásticos en un amplio intervalo de temperatura ambiente hasta 800°C para cuantificar y observar la evolución de la descomposición total de la masa del material, explorando la dependencia de la degradación del material en función de la temperatura.

El termograma de la muestra PA46, sin refuerzos se presenta en la Figura 60, en donde el material muestra una pérdida de material volátil de 1.43 % (0.11mg) de su masa hasta los 200°C. La literatura menciona que esta zona se asocia a la pérdida de humedad que absorbe el material y esto es típico de las poliamidas. La temperatura media de degradación del material se produce en 426.7 °C que es cuando se produce la degradación casi completa de las moléculas de la PA46. No obstante, el comienzo de la degradación se produce en aproximadamente a los 196 °C que es cuando liberan los VOCs de la muestra. A los 600 °C se observa otra caída pronunciada en la pérdida de peso que está asociada a la oxidación de material carbonoso (pirolisado) previamente que es provocado por la introducción de oxígeno al análisis de la muestra.

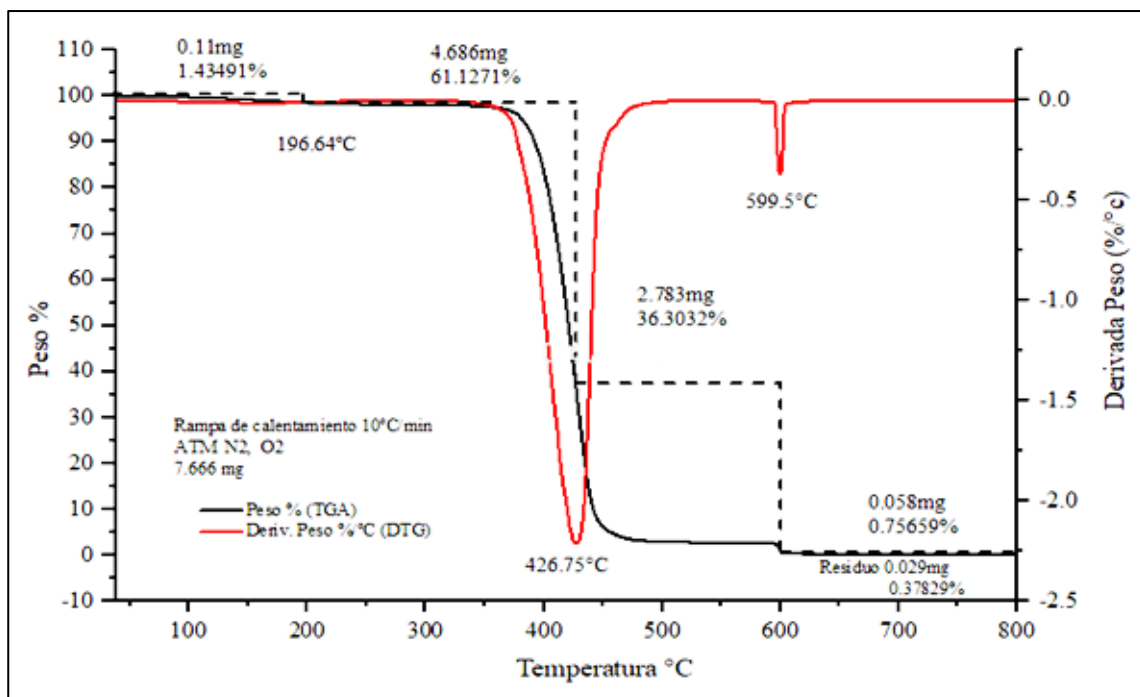


Figura 60.- Termograma de PA46 por análisis termogravimétrico dinámico (temperatura ambiente a 800°C) [elaboración propia].

Para el caso de la muestra con 15% de fibra de vidrio se observa un comportamiento similar al de la muestra PA46. En la Figura 61, el termograma de PA46 GF15 muestra que en el intervalo entre 37.97°C a 197.16°C hay una pérdida de masa de 1.44% (0.165mg). La siguiente pérdida de material se ubica en 424.16°C y 599.79°C con un total de pérdida de masa de 82.87% (9.461mg), el cual corresponde a la degradación inicial del polímero. Esta descomposición del polímero, según la ASTM E 1131-08 [64] entra en los materiales volátiles de 200°C a 750°C y dentro de los volátiles pueden resultar subproductos de CO, CO₂ y más vapor de agua. La diferencia, entre los resultados de los termogramas de las muestras de PA46 y PA46 GF15, puede notarse en el residuo de material del 15.07% en comparación al 0.37% del PA46, esta mayor cantidad de residuo se relaciona con la determinación del contenido de la fibra de vidrio. Justamente el porcentaje residual en peso corresponde al 15 % de contenido de fibra de vidrio que reporta el proveedor. La fibra de vidrio que básicamente es dióxido de silicio “SiO₂” tiene un punto de fusión de aproximadamente 1700°C y por lo tanto permanece estable bajo las condiciones del análisis de TGA. De esta manera, el TGA es una técnica que permite determinar el contenido de sólidos y/o materiales inorgánicos presentes en una matriz polimérica.

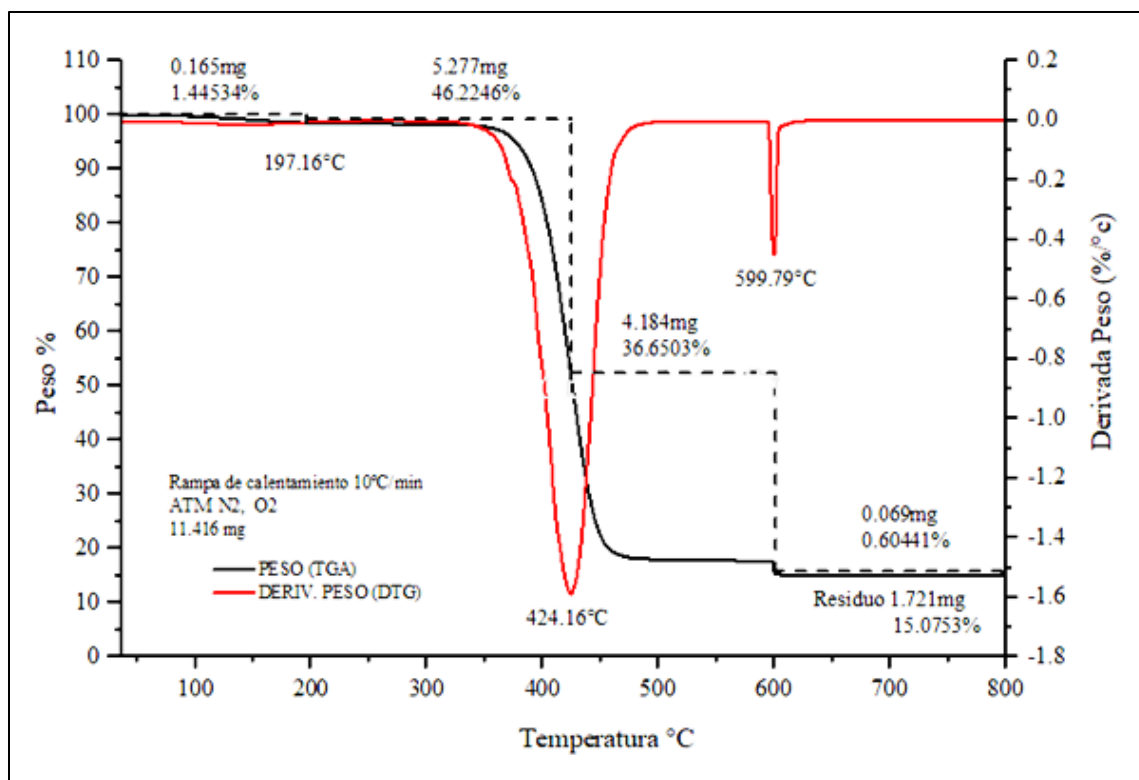


Figura 61.- Termograma de PA46 GF15 obtenido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y su respectiva derivada [elaboración propia].

En el termograma de LCP, a una temperatura menor a 200°C se observa que no hay pérdida de peso significativo de la muestra indicando que este material es estable en este intervalo de temperatura (ver Figura 62). No obstante, a medida a 385.4°C la muestra comienza a perder peso indicando el inicio de descomposición del material de 15.16% (1.031mg) y la descomposición máxima ocurre entre 525 °C y 604.4°C de 40.061% (2.723mg) observado en la curva DTG. La tercera pérdida de material se observa entre 604.43°C a 796.67°C de un 16.63% (1.131mg) y es producida por la combustión del polímero que se ve acelerada por la oxidación de la muestra por el cambio de una atmósfera inerte a una atmósfera oxidativa (debido a que en el análisis se introduce oxígeno a los 600°C). El residuo del material de 28.13% de LCP supera al PA46 con 15% de fibra de vidrio de 15.07%. Con los resultados obtenidos del análisis de TGA se puede concluir que el polímero LCP no sufre cambios considerables a una temperatura menor a 200°C ya que no se muestra la pérdida de peso a esta temperatura y por lo tanto no emite gases volátiles a esa temperatura. Sin embargo, los resultados que se obtuvieron con las pruebas físicas que se realizaron en la sección 7.1.3, estos valores muestran presencia inicial de la condensación de gases de PA46, PA46 GF15 y LCP

a temperaturas mínimas entre 119 y 128°C aproximadamente. Esta diferencia se debe a que en estas pruebas el material se realizó bajo una atmósfera oxidativa (aire), cuyo material sufre una degradación oxidativa.

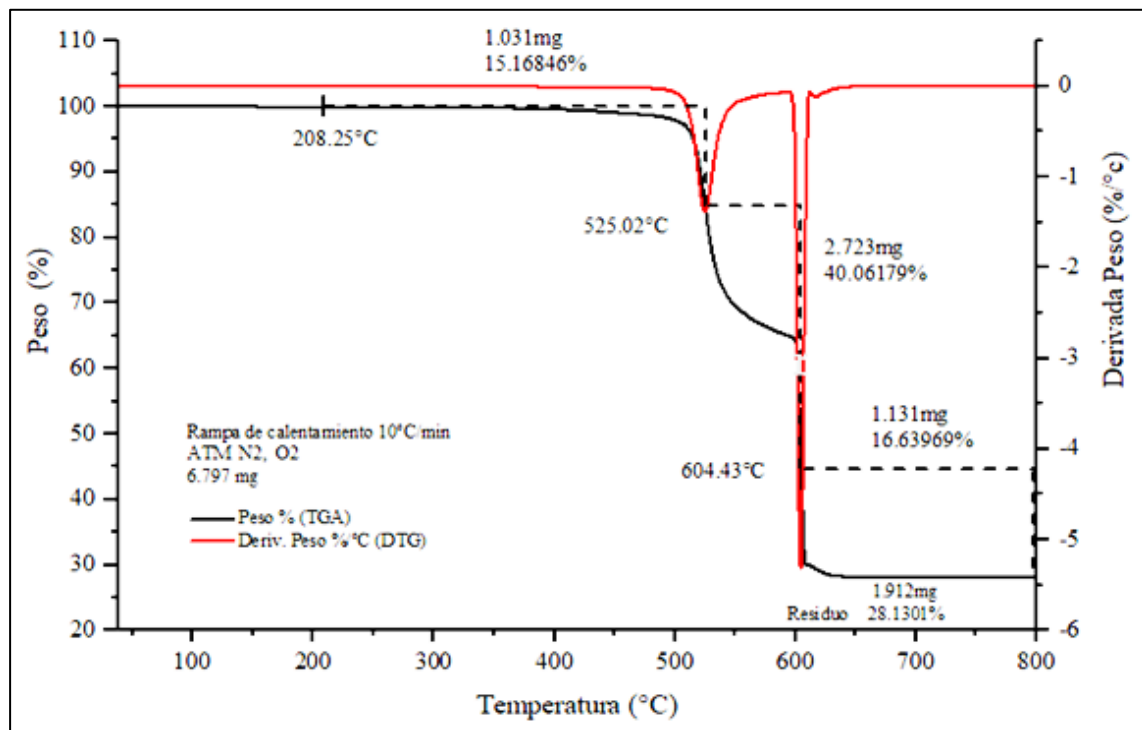


Figura 62.- Termograma de LCP por análisis termogravimétrico dinámico (temperatura ambiente a 800°C) [elaboración propia].

En la Figura 63 se muestra el termograma de descomposición de 0 a 400°C de PEI GF10. La curva TGA y el primer pico DTG, indican una pérdida de peso del 15.9% (1.137mg) entre las temperaturas de 216.85 y 537.87°C. Infiriendo entonces, en la estabilidad térmica a menos de 200°C del material ya que no hay señal de material volátil. Particularmente para esta muestra, en el intervalo de 50 a 500 °C la pérdida de peso no es superior al 1 % en peso; lo cual indica la alta estabilidad térmica del material. Se distingue un segundo pico a 603.46°C con una pérdida de 38.8326% (2.761mg). Como ya hemos dicho, la tercera pérdida de material es producida por la combustión del polímero y en este caso, para PEI GF10 se observa entre 604.46°C a 796.67°C de un 27.4% (1.953 mg). El residuo que deja el material es de 17.7% (1.259mg).

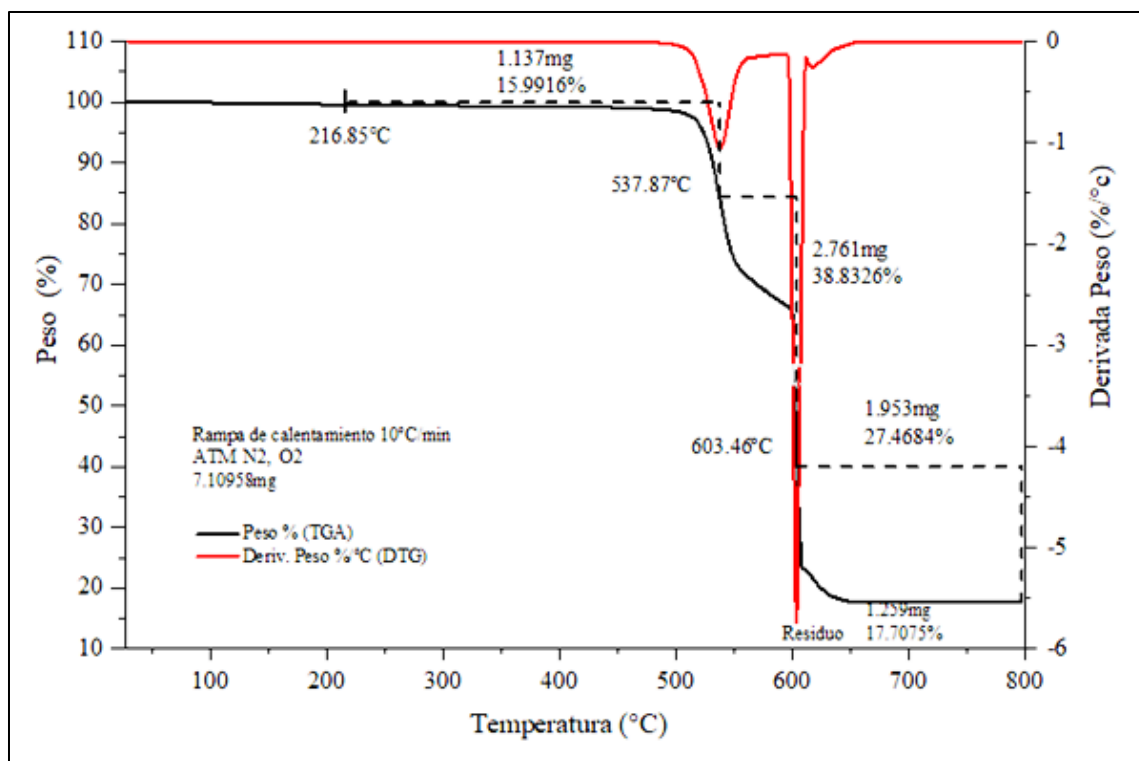


Figura 63.- Termograma de PEI GF10 por análisis termogravimétrico dinámico (temperatura ambiente a 800°C) [elaboración propia].

En la tabla 17 se muestra de manera resumida los porcentajes en peso de las pérdidas de los materiales PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10 que se estudiaron previamente.

Tabla 17.- Resumen de la pérdida de peso de los materiales calentados a una velocidad de 10°C/min donde se acondicionó de temperatura ambiente a 600°C bajo una atmosfera inerte de nitrógeno (N2) y de 600 a 800°C en atmosfera de oxígeno (O) [elaboración propia].

Análisis termogravimétrico						
Material	Concepto	Material altamente volátil (<200°C)	Material medianamente volátil		Material de combustión	Residuo
PA46	Temperatura inicial (°C)	39.76	196.64	426.75	599.5	796.66
	Temperatura final (°C)	196.64	426.75	599.5	796.66	-----
	Masa perdida (mg)	0.11	4.68	2.783	0.058	0.029
	Masa perdida (%)	1.43	61.12	36.3032	0.75659	0.37829
PA46 GF15	Temperatura inicial (°C)	37.97	197.16	424.16	599.79	796.67
	Temperatura final (°C)	197.16	424.16	599.79	796.67	-----
	Masa perdida (mg)	0.165	5.277	4.184	0.069	1.721
	Masa perdida (%)	1.44534	46.225	36.6503	0.60441	15.0753
LCP	Temperatura inicial (°C)	-----	208.25	525.02	604.43	796.67
	Temperatura final (°C)	-----	525.02	604.43	796.67	-----
	Masa perdida (mg)	-----	1.031	2.723	1.131	1.912
	Masa perdida (%)	-----	15.168	40.0618	16.63969	28.1301
PEI GF10	Temperatura inicial (°C)	-----	216.85	537.87	603.46	796.68
	Temperatura final (°C)	-----	537.87	603.46	796.68	-----
	Masa perdida (mg)	-----	1.137	2.761	1.953	1.259
	Masa perdida (%)	-----	15.992	38.8326	27.4684	17.7075

Las pruebas físicas realizadas con el faro indicaron que el portalámparas trabaja en un ambiente a temperaturas $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $<220\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde el incremento se hace gradualmente hasta llegar a una temperatura de sostenimiento con fluctuaciones de $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ después de la primera hora. Estos incrementos de temperatura se ven influenciados por varios factores, la capacidad del bulbo utilizado (voltaje, watts, corriente), el diseño del faro y el espacio de confinamiento del portalámparas. Los resultados de la prueba de desgasificación de la SAE/USCAR-15 indica que la temperatura máxima dentro del dispositivo de confinamiento de 65mm alcanza los $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los portalámparas de estudio, mientras que la temperatura máxima del faro alcanza hasta $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por tanto, se optó por realizar un análisis TGA isoterma a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, para que cumpla con las condiciones de funcionamiento del portalámparas en servicio de vida dentro del faro, siendo la temperatura del faro mayor a los dispositivos de confinamiento de la SAE/USCAR-15.

7.2.3.- Resultados del análisis Termogravimétrico (TGA isoterma)

El análisis termogravimétrico isotérmico, consistió en calentar la muestra desde una temperatura ambiente hasta la temperatura de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, posteriormente, se mantuvo constante la temperatura con una variación de $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 120 min. Esta prueba evaluó el material volátil en porcentajes de pérdida de peso de los plásticos en estudio emulando las condiciones a las que se expusieron los portalámparas en la primera sección del trabajo. La materia volátil de la muestra se asocia por un lado a los aditivos y plastificantes que contiene el polímero con que es formulado y por otro lado corresponde a las reacciones de degradación que se generan por efecto de la temperatura.

Las isotermas de TGA de cada una de las muestras estudiadas en el presente trabajo se presentan la Figura 64. En el caso de la poliamida PA46, presenta una descomposición inicial a $52.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una pérdida de peso de 2.12% (0.32mg); mientras que la muestra PA46 con 15% de fibra de vidrio genera una pérdida de peso de 1.64% (0.30mg) a $53.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. El hecho de que esta muestra presente una menor pérdida de peso puede deberse entre otras cosas a que la presencia de la fibra de vidrio reduce la difusión de las especies volátiles en el material generando así una menor volatilización de material. Este fenómeno se le denomina efecto barrera y típicamente en literatura se recurre a utilizar nanomateriales planares como las nanoarcillas que incrementen la barrera de los polímeros a los que se le adicionan.

Por otra parte, la muestra LCP comienza a perder peso a una temperatura de 73.65°C y hasta antes de los 200 °C pierde 0.436% (0.030mg). En el caso de la muestra PEI GF10 indica la pérdida inicial de peso en 111.75°C y solamente pierde 0.085% (0.010mg) hasta antes de los 200 °C. Estos resultados demuestran claramente la alta estabilidad de la muestra PEI GF10 seguida de LCP, PA46 GF15 y PA46.

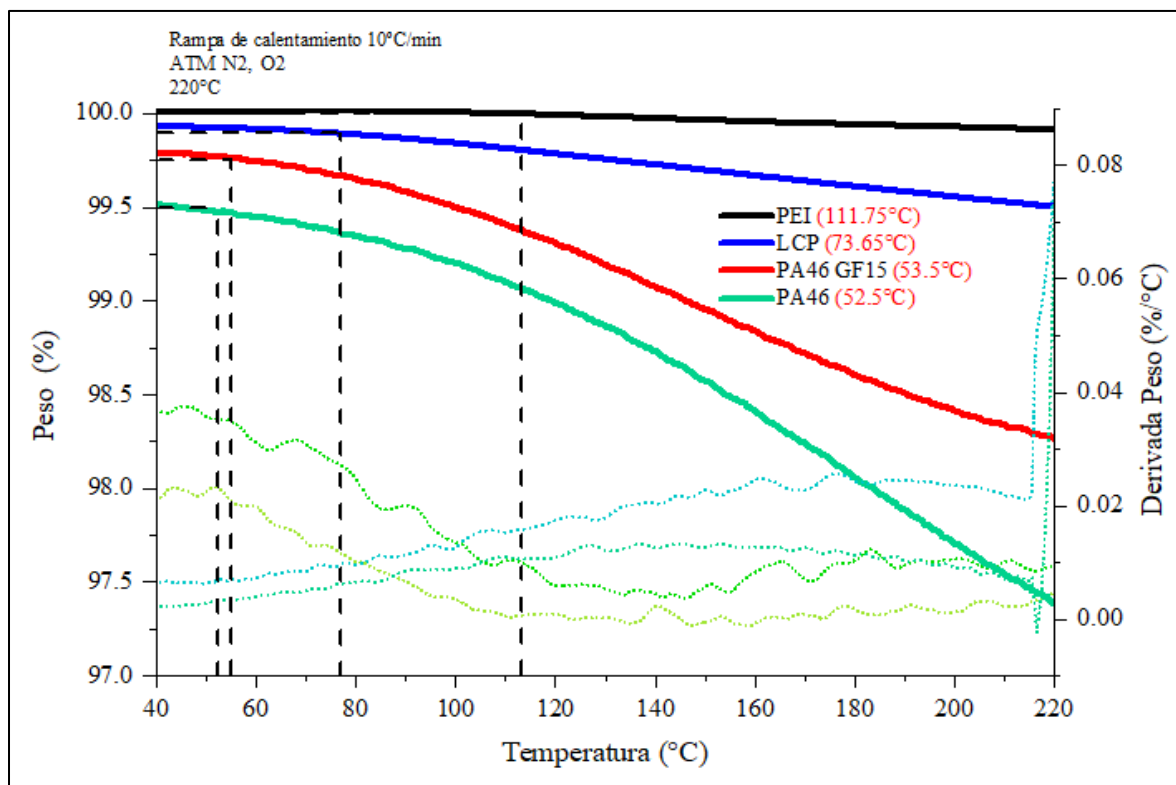


Figura 64.- Termogramas de TGA isoterma a 220°C de los materiales PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10 [elaboración propia].

Tabla 18.- Análisis TGA isoterma: pérdida de masa a 220°C [elaboración propia].

Material	Masa inicial (mg)	Temperatura inicial de descomposición (°C)	Temperatura de sostenimiento (°C)	Pérdida de masa (mg)	% de pérdida de masa
PA46	15.326	52.5	220	0.3249112	2.12
PA46 GF15	18.304	53.5	220	0.3001856	1.64
LCP	7.10958	73.65	220	0.03058	0.436
PEI GF10	12.847	111.75	220	0.01091995	0.085

Las temperaturas iniciales de descomposición de los materiales coinciden con la región de la temperatura de transición vítrea (T_g) para los materiales PA46, PA46 GF15 y LCP (ver las regiones de T_g en la tabla 15), pero no con el PEI GF10 donde su T_g es de 215.37°C , por tanto, también estos valores iniciales de descomposición térmica pueden estar asociados a la evaporación del agua, cuyo punto de ebullición es de 100°C .

7.2.4.- Resultados de espectroscopia de Ultra Violeta Visible (U-Vis)

Con los resultados de las pruebas físicas realizadas con el faro de iluminación automotriz y la revisión de literatura [12-14], se comprendió el impacto de la desgasificación de los plásticos utilizados en aplicaciones para portalámparas, su desgasificación causa el empañamiento de las lentes (difusores) y/o reflectores y esto afecta adversamente la apariencia, la estética y el rendimiento fotométrico del faro. Para realizar un análisis basado en la cantidad de material condensado sobre el vidrio, se correlacionó con la transmitancia de luz visible, de acuerdo a la metodología en la sección 6.2.4.

Los resultados del estudio por espectroscopia de UV visible se describen en las Figuras 65 y 66. Para cada muestra, se generaron 3 especímenes del condensado de VOCs y se tomaron las mediciones con el espectrofotómetro de UV visible en un rango de 200 a 800nm, cubriendo así el espectro visible de 400 a 700nm. Se tomaron los valores promedios están identificados por la curva roja en los espectros de cada material.

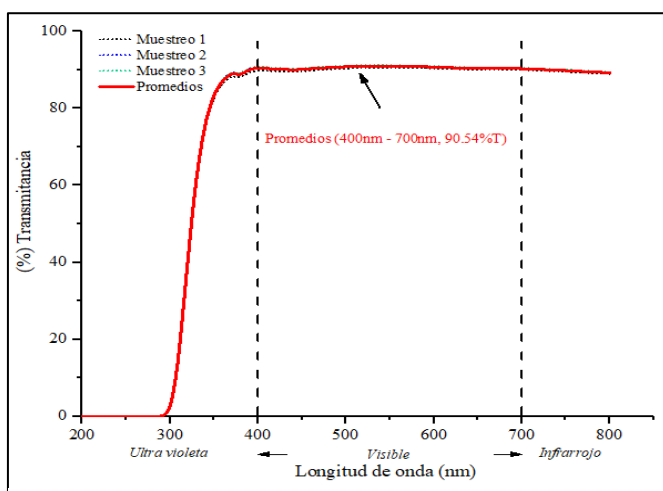


Figura 65.- Porcentaje de transmitancia en el espectro visible (longitud de onda 400-700nm) de un vidrio con condensado de VOCs.

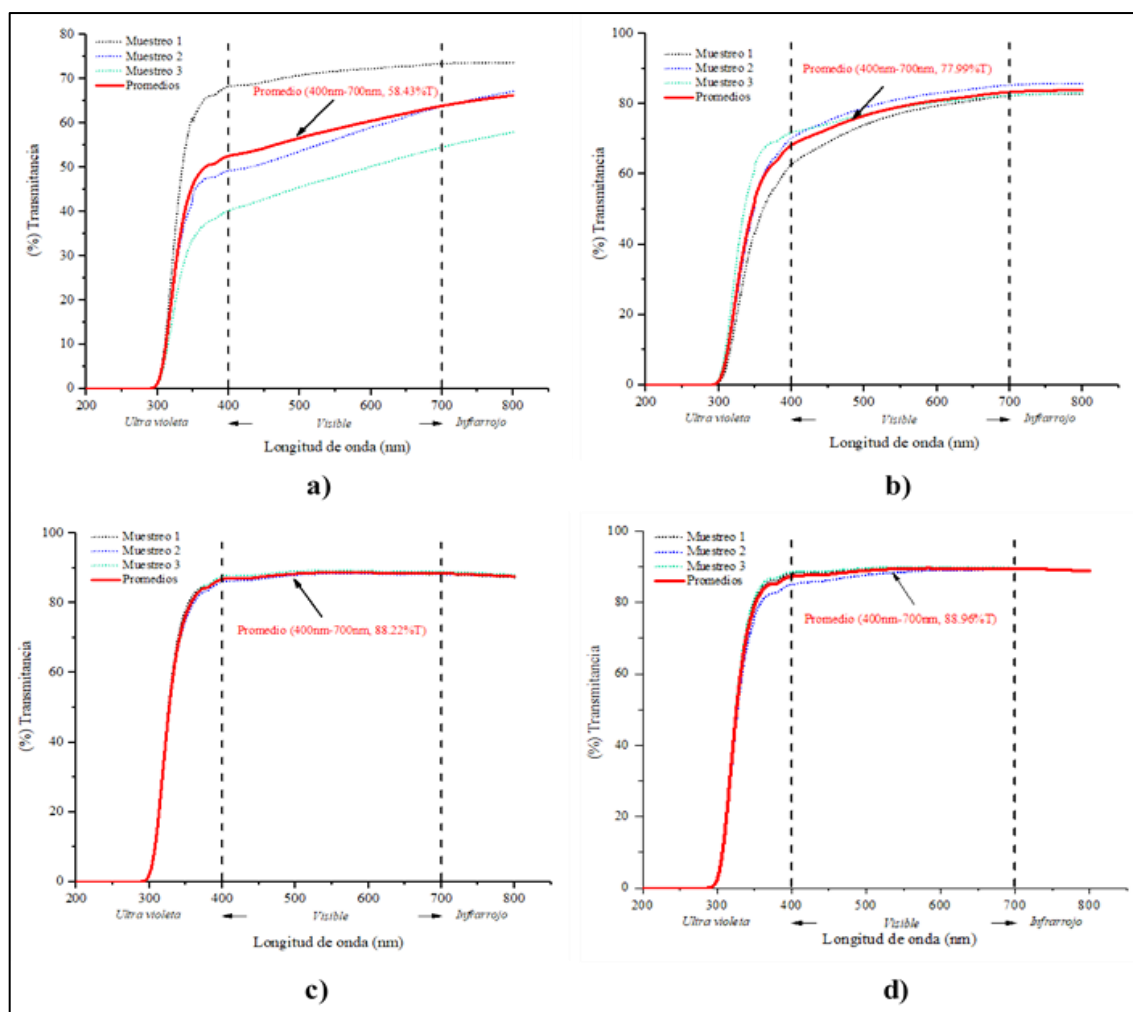


Figura 66.- Porcentaje de transmitancia en el espectro visible (longitud de onda 400-700nm) de los materiales plásticos: a) PA46, b) PA46 GF15, c) LCP y d) PEI GF10 [elaboración propia].

En la gráfica de columnas de la Figura 67 se resumen los datos obtenidos por los espectros en porcentajes de transmitancia promedios de cada material. Primeramente, un valor de transmitancia de 90.54% corresponde al vidrio, que se toma como referencia de cero condensado. La polieterimida (PEI GF10) muestra un mejor rendimiento a la disminución de desgasificación con 88.96% de transmitancia indicando un valor similar al del vidrio, es decir el grado de condensación generado por esta muestra es mínimo. Para el caso de la muestra LCP tiene un valor de transmitancia de 88.22%. Los materiales plásticos con mayor desgasificación de VOCs son las poliamidas de PA46 GF15 con una transmitancia de 77.99% y el PA46 de 58.43%.

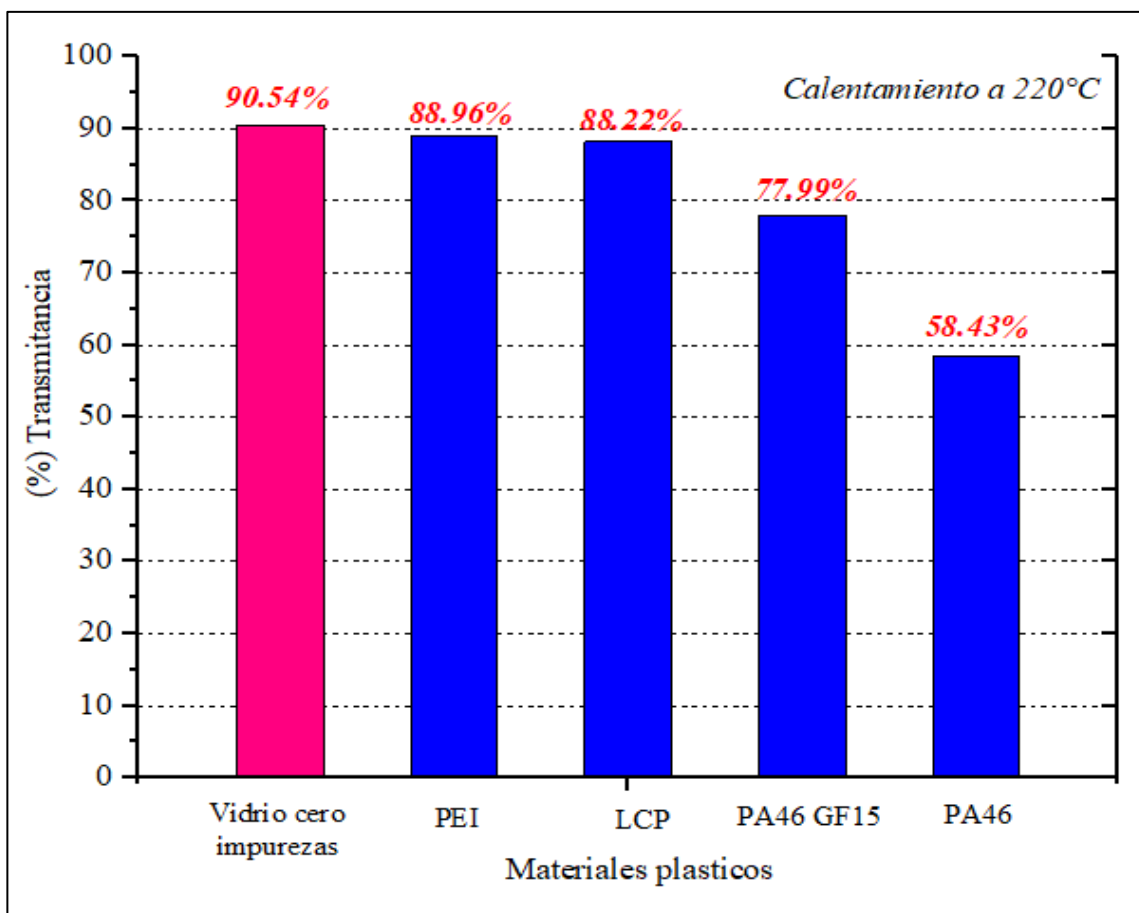


Figura 67.- Porcentaje de transmitancia en el espectro visible (longitud de onda 400-700nm) de acuerdo a la condensación de VOCs en el sustrato de vidrio de los materiales plásticos a 220°C por 20 min de calentamiento: PA46 redujo un 32.11% de transmitancia y PEI GF10 solo el 1.58% [elaboración propia].

7.2.5.- Resultados de cromatografía de gases (GC/MS)

Con el fin de determinar los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) que se producen por la descomposición térmica de los materiales con los que se fabrican portalámparas, cuya temperatura representa las condiciones máximas en un faro de iluminación automotriz, se analizaron cualitativamente por GC/MS. Las muestras se calentaron a 220°C durante 60 min y posteriormente se inyectó la fracción de gases. Las Figuras 68, 69 y 70 muestran los cromatogramas de gases de poliamidas 46 (PA 46), poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio (PA 46 GF15) y el polímero de cristal líquido (LCP) obtenidos.

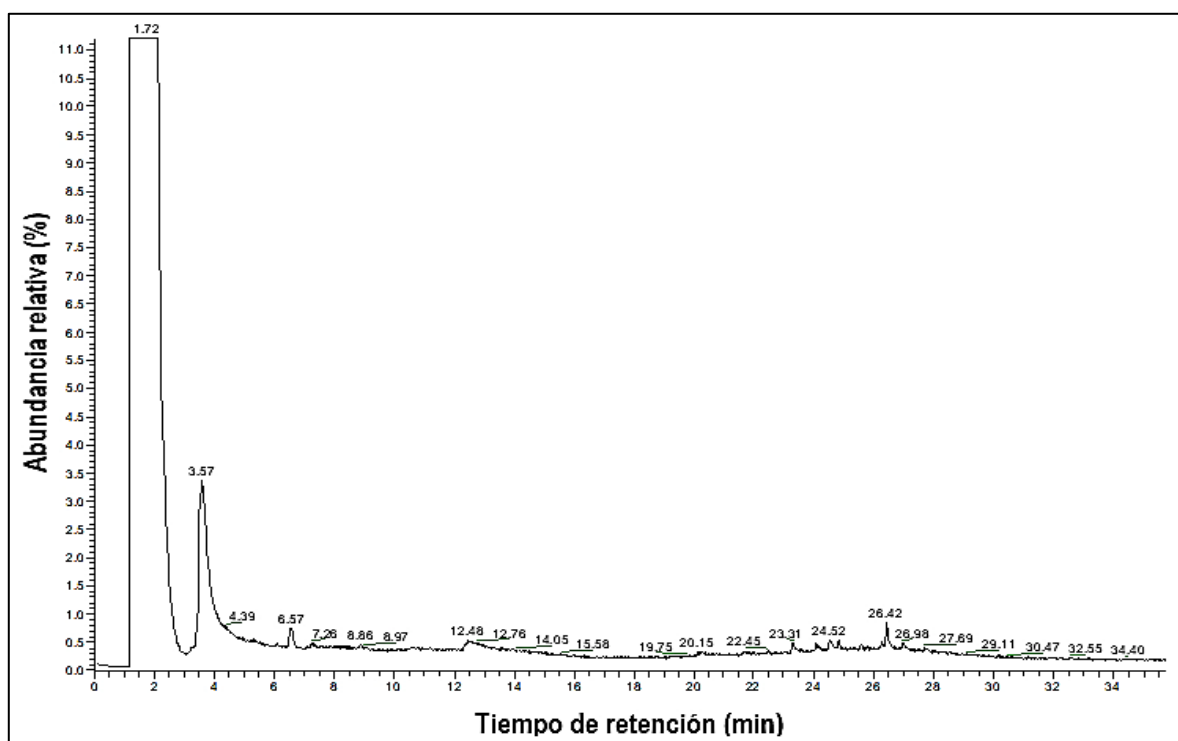


Figura 68.- Cromatograma de gases de la muestra de poliamidas 46 a 220°C [elaboración propia].

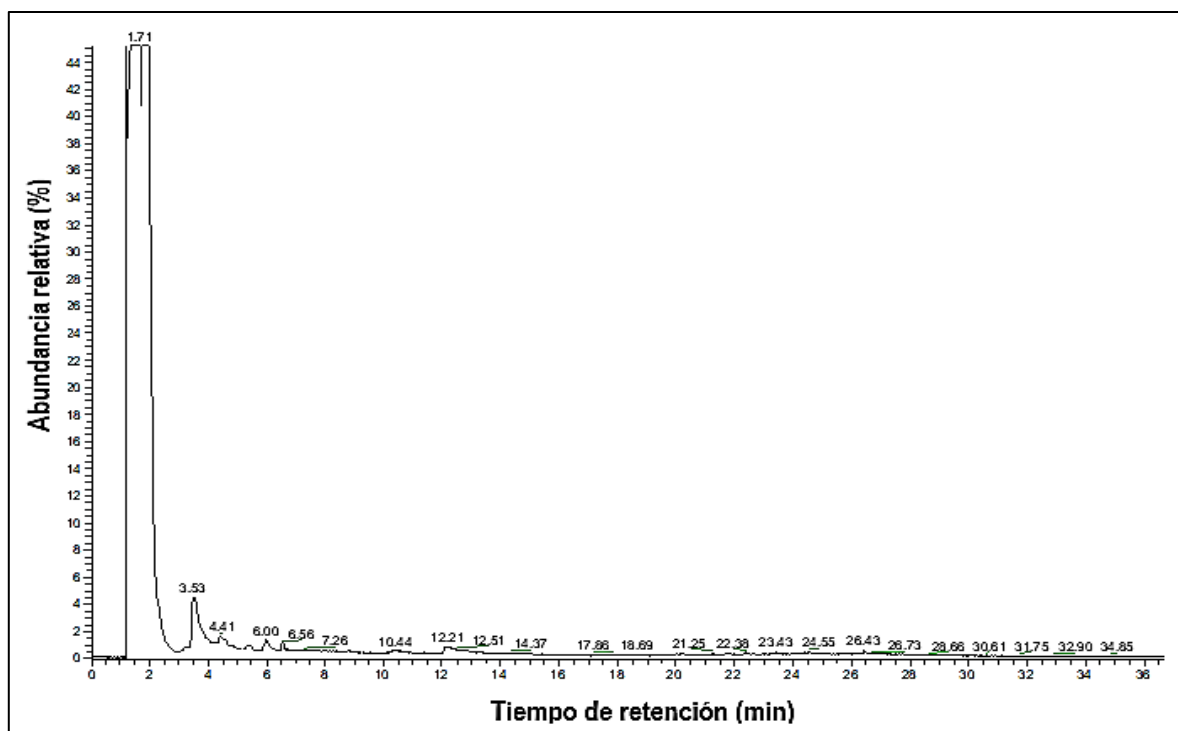


Figura 69.- Cromatograma de gases de la muestra de poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio a 220°C [elaboración propia].

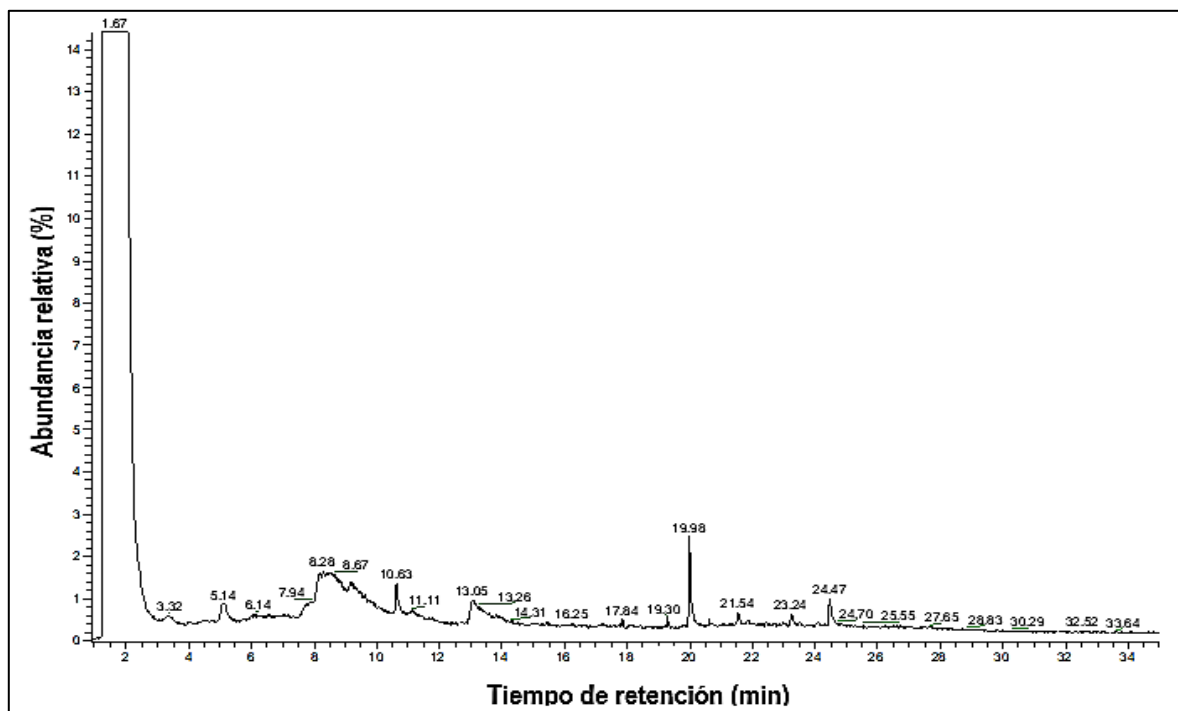


Figura 70.- Cromatograma de gases de la muestra polímero de cristal líquido a 220°C [elaboración propia].

Luego de obtener los cromatogramas de gases se identificaron algunos compuestos orgánicos volátiles más representativos de cada material. Los resultados para la muestra de PA46 (0.54g) se representan en los espectros de masas de las Figuras 71 y 72, se observó ciclopentanona (m/z 84.12) y una señal en menor abundancia con patrón de hidrocarburo de ciclohexano (m/z 84.16). Las Figuras 73, 74 y 75 muestran los espectros de la muestra PA46 GF15 (1.02g) de la cual se identificó también ciclopentanona, con una pequeña señal con patrón para tolueno (m/z 92.14), y en el rango de retención de 4.4 a 6.57 se muestra un patrón de mezcla de hidrocarburos insaturados como el ciclohexeno (m/z 82.143) y en el tiempo de retención de 6 minutos además se observan fragmentos aromáticos. Para la muestra de LCP (1.1g) se observó señales de fenol (m/z 94.11), un derivado de ácido propanoico (m/z 216.321), palmitato de isopropilo (m/z 298.5038) y ftalato de bis (m/z 390.564), sus espectros se muestran en las Figuras 76, 77, 78 y 79. En las tres muestras de los materiales están las señales que se relacionan a la humedad y el aire ya que predominan la señal del nitrógeno (m/z 28, ver Figura 80) y oxígeno (m/z 32, ver Figura 81) esto después de iniciar el calentamiento hasta llegar a 220°C. En efecto los resultados confirman los volátiles característicos de las poliamidas y de los polímeros de cristal líquido mencionados en la literatura.

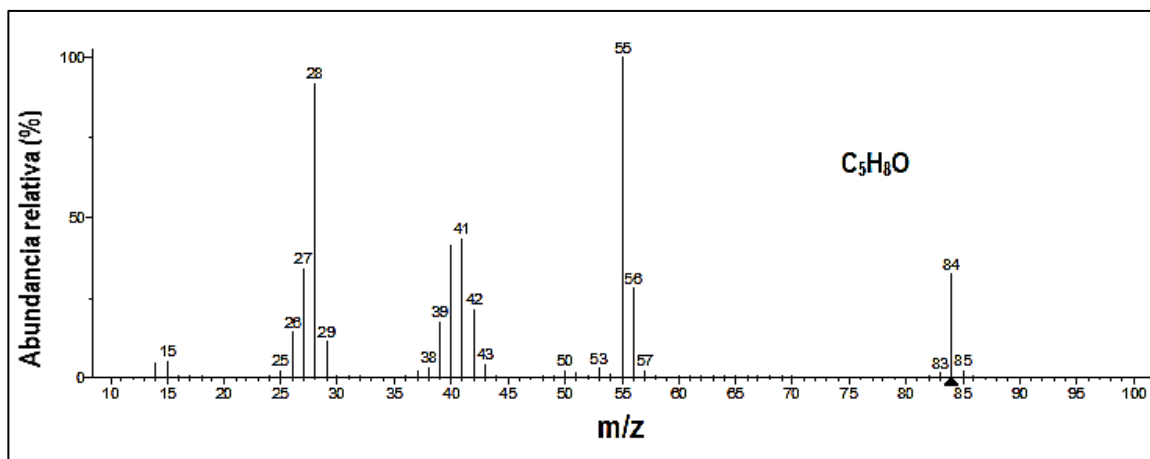


Figura 71.- Identificación de ciclopentanona a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

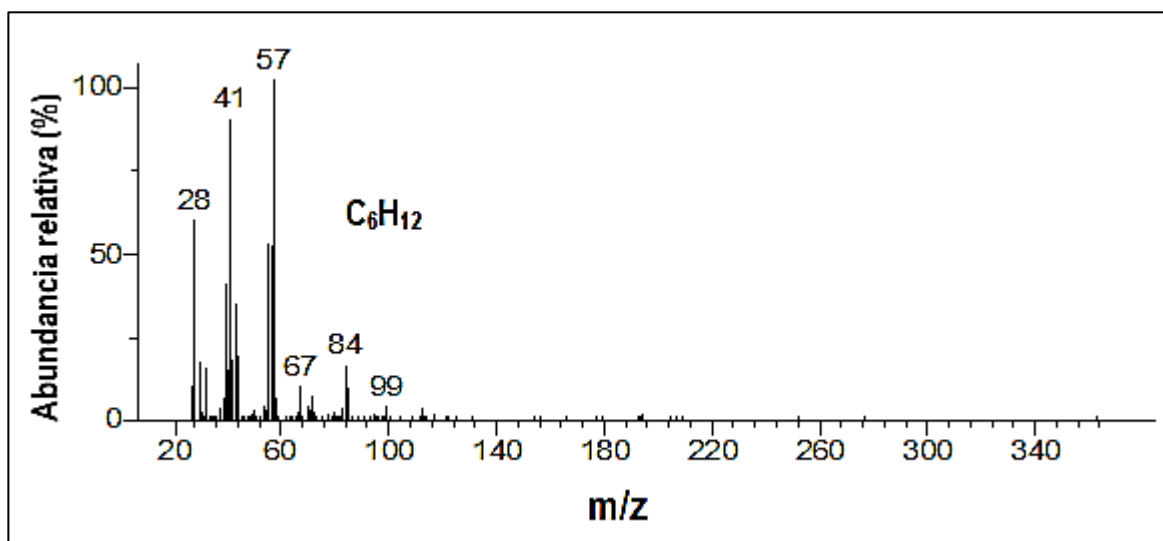


Figura 72.- Identificación de ciclohexano a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

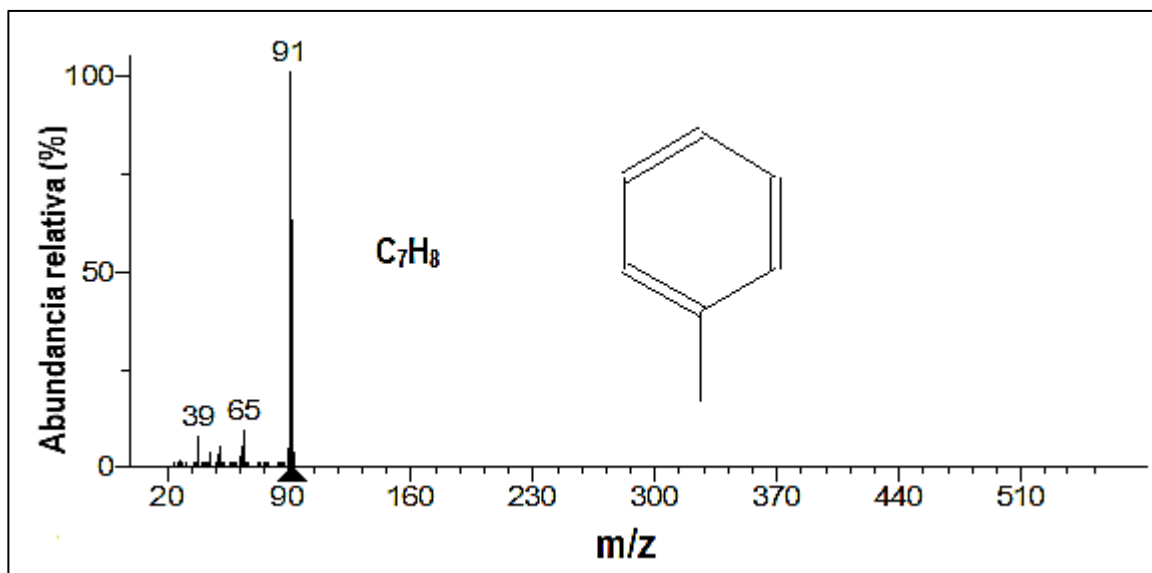


Figura 73.- Identificación de tolueno a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

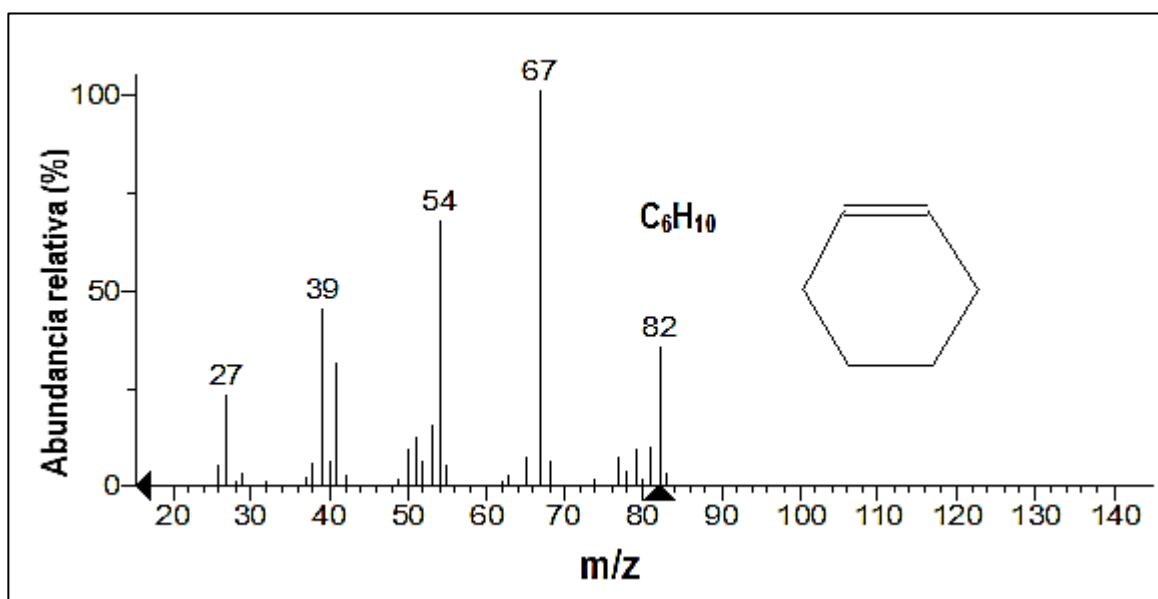


Figura 74.- Identificación de ciclohexeno a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

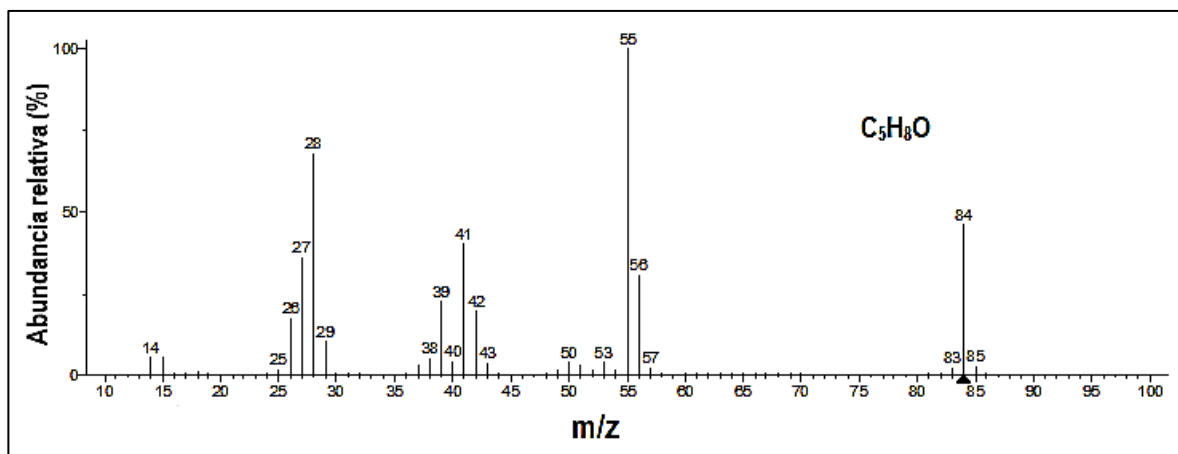


Figura 75.- Identificación de ciclopentanona a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

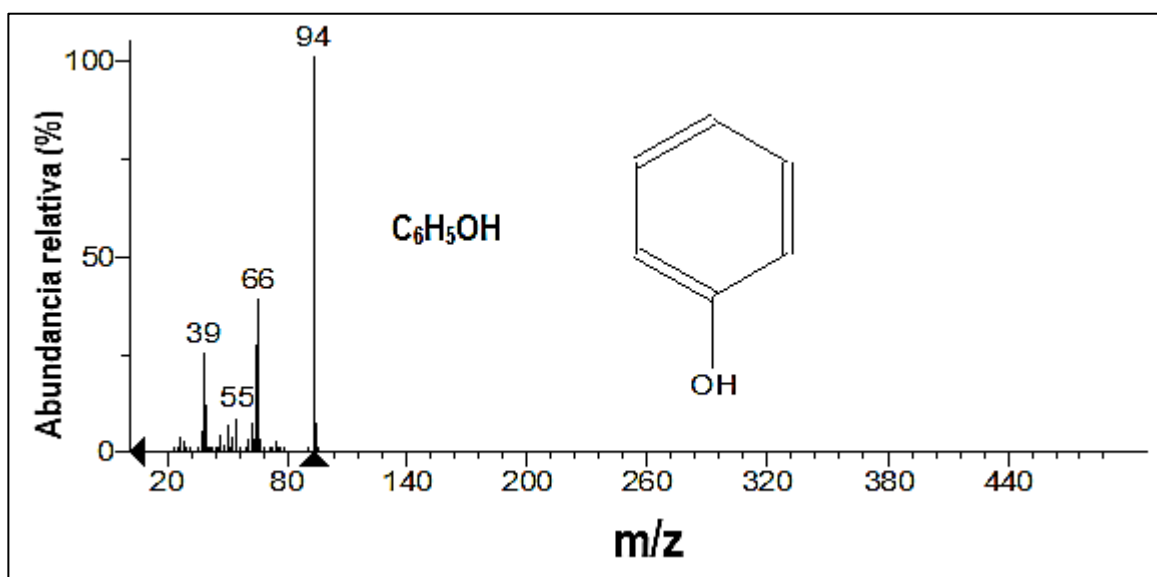


Figura 76.- Identificación de fenol a partir de su espectro de masas derivado del polímero de cristal líquido por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

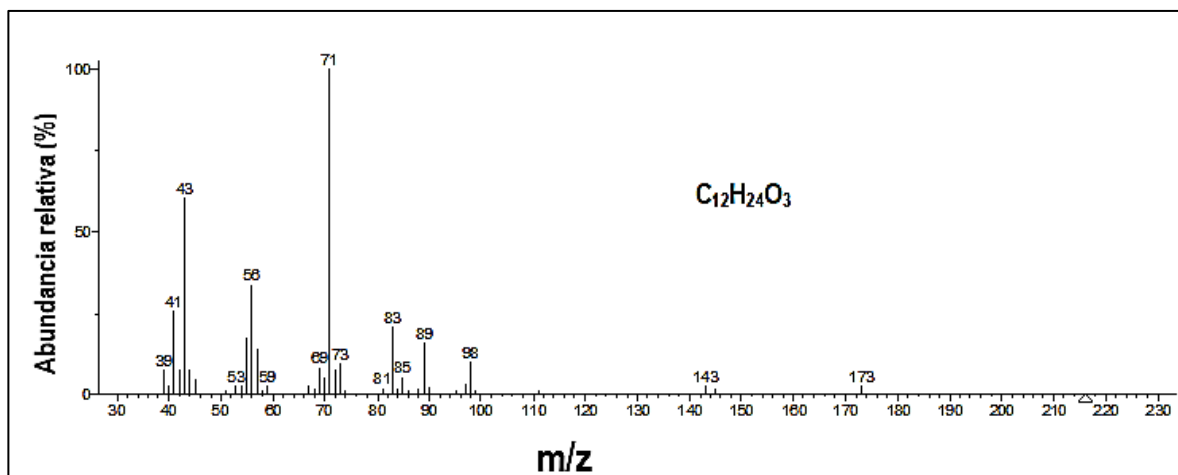


Figura 77.- Identificación de ácido propanoico, 2-metil-, 2,2-dimetil-1- (2-hidroxi-1-metiletil) propil éster a partir de su espectro de masas derivado del polímero de cristal líquido por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

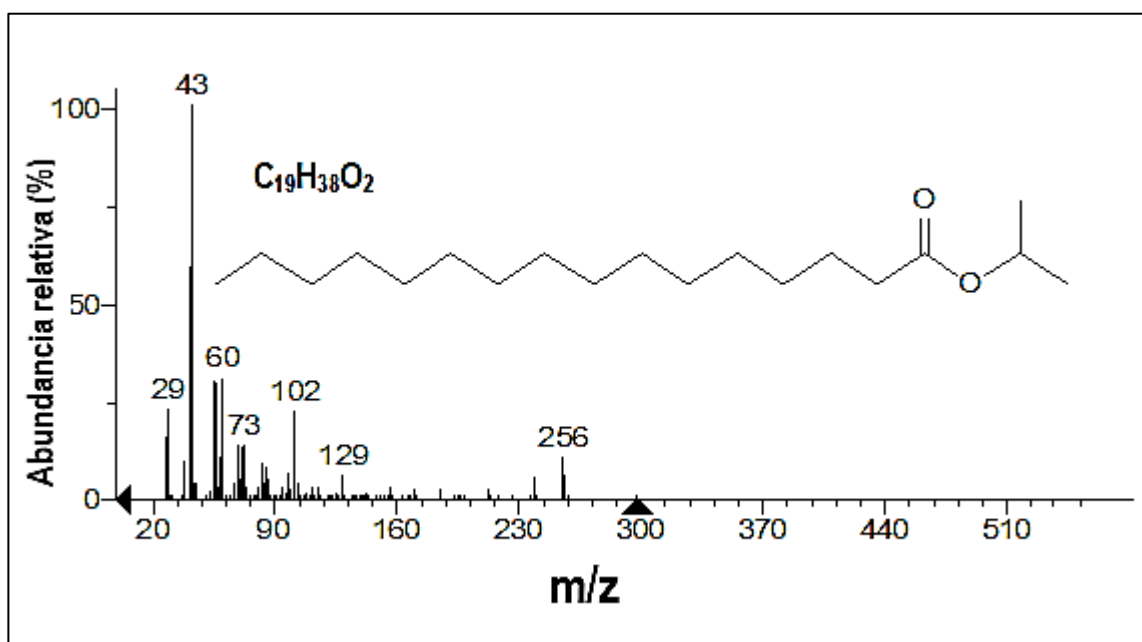


Figura 78.- Identificación de palmitato de isopropilo a partir de su espectro de masas derivado del polímero de cristal líquido por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

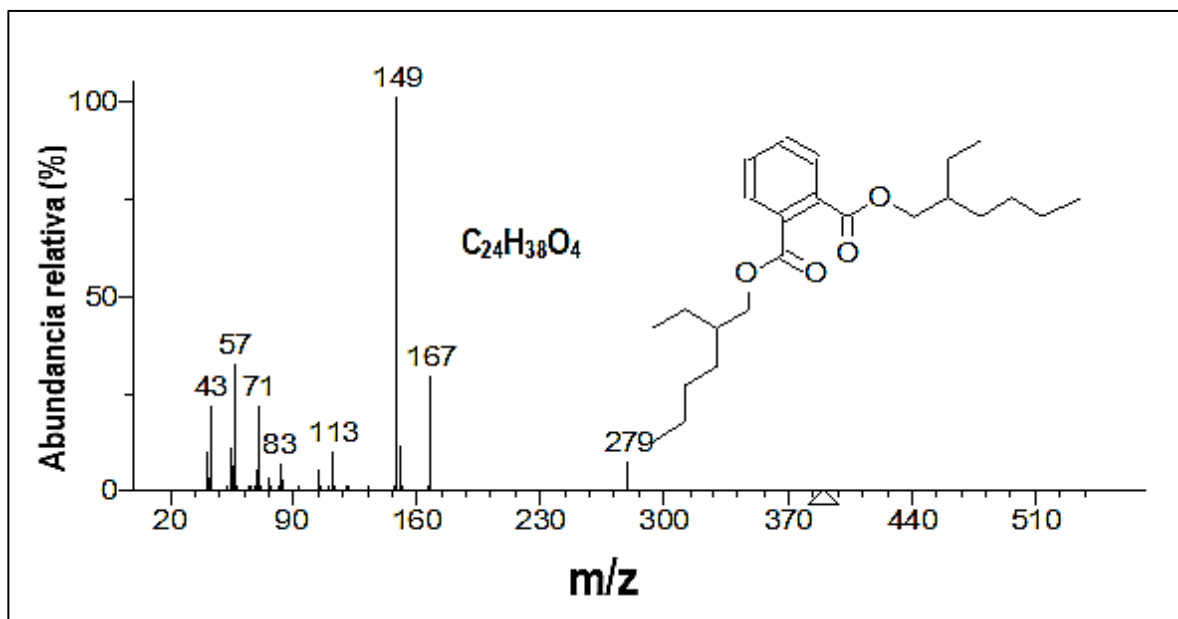


Figura 79.- Identificación de Ftalato de bis (2-etilhexilo) a partir de su espectro de masas derivado del polímero de cristal líquido por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].

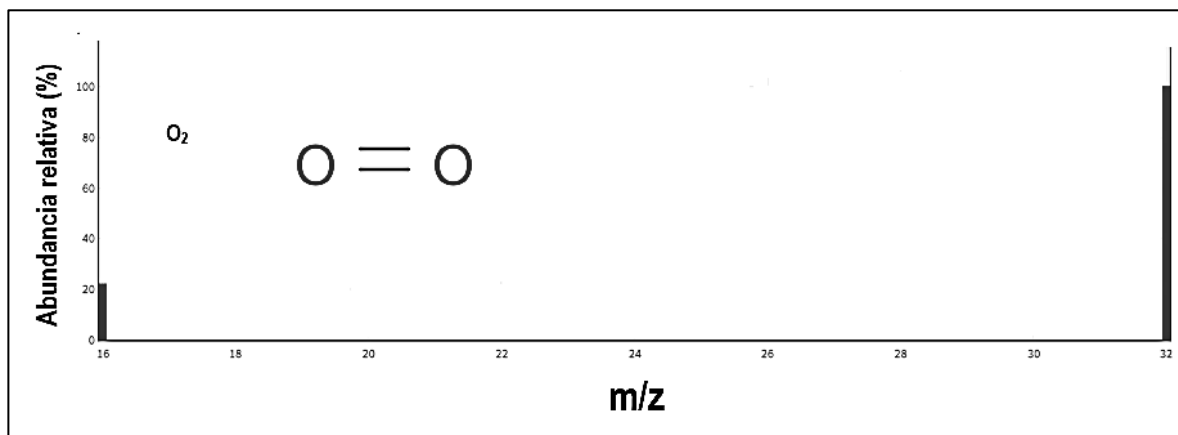


Figura 80.- Identificación de oxígeno a partir de su espectro de masas presentes en las muestras de PA46, PA46 GF15 y LCP [elaboración propia].

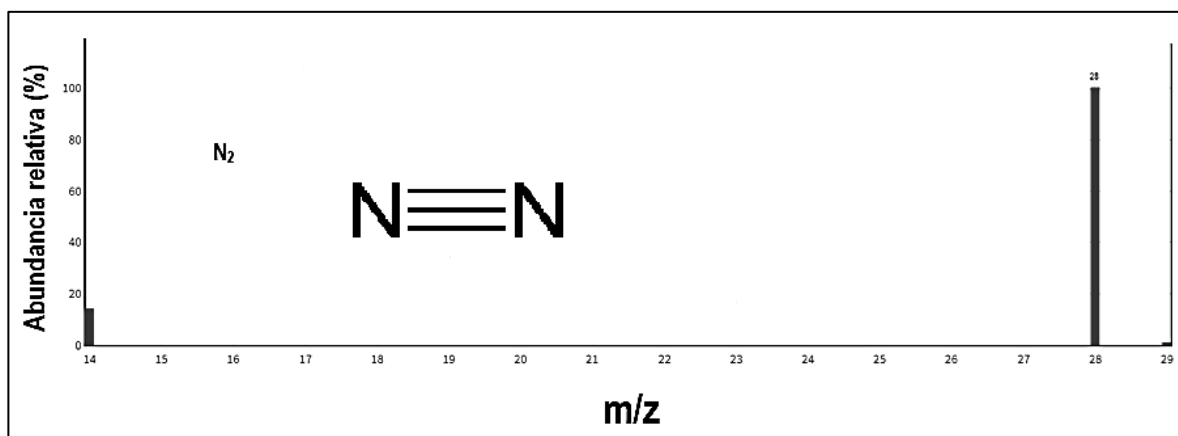


Figura 81.- Identificación de nitrógeno a partir de su espectro de masas presentes en las muestras de PA46, PA46 GF15 y LCP [elaboración propia].

Capítulo 8.- Conclusiones y recomendaciones

8.1.- Conclusiones

Los resultados en el perfil de temperaturas del faro permitieron comprender los factores que influyen en el aumento o disminución de temperatura en las regiones de confinamiento, factores como las dimensiones de confinamiento, el tipo y potencia del bulbo usado en el portalámparas y el propio diseño del faro. Siendo regulados por el fabricante del faro y rigiéndose por normas como SAE J1383, FMVSS 108 y CMVSS 108) [66-72].

Las temperaturas mínimas de condensación de gases en los materiales PA46, PA46 GF15 y LCP son entre 119.9 y 128.5°C, para PEI GF10 fue de 209.5°C. Sin embargo, estos resultados pueden cambiar si se modifica el espacio de calentamiento de la muestra, la fuente de calor, las condiciones y manipulación de la muestra, el tamaño y tipo de muestra (en forma de resina virgen granulada o trozos de una pieza).

La adición de 15% de fibra de vidrio en la poliamida 46 no aumentó significativamente las propiedades térmicas del material comparado a una poliamida 46 sin refuerzo de fibra de vidrio, cuyas propiedades fueron analizadas por DSC. Para la Tg en PA 46 se obtuvo 62.16°C y PA46 GF15 en 64.17°C, también las temperaturas de fusión son muy similares, PA 46 con 281.5°C y PA46 GF15 de 285.54°C.

Se encontró que las poliamidas 46 son materiales que pierden estabilidad térmica a menos de 200°C analizados por TGA dinámico, se constató mediante TGA isoterma a 220°C que estos materiales desprenden gran cantidad de material volátil, PA46 perdió 2.12% de su peso y el PA 46 GF15 el 1.64%.

Las mediciones de concentraciones de condensado de VOCS por espectroscopia de UV visible, mostraron una tendencia en el aumento de transmitancia de luz visible entre las poliamidas 46, obteniendo un 58.43% en PA46 y 77.99% en PA46 GF15, es decir que la concentración de condensado de gases fue menor en la poliamida 46 con 15% de fibra de vidrio. Esta reducción se atribuye a la diferencia en la absorción de humedad entre ambos materiales, ya que el PA46 absorbe 3.7% y PA46 GF15 solo 3.1%, esto puede ser resultado de la mejora en las propiedades barreras del material.

LCP y PEI GF10 son los materiales con mayor estabilidad térmica superando los 200°C sin pérdida de material volátil analizado por TGA dinámico. Se determinó por TGA isoterma a 220°C a PEI GF10 como el material con menor pérdida de material volátil de 0.085% en pérdida de peso. Y de acuerdo con los resultados de espectroscopia de UV visible el material PEI GF10 posee mejor rendimiento a la desgasificación obteniendo la mayor transmitancia de luz visible de 88.96%, es decir que su reducción solo fue de 1.58% comparándolo con la del vidrio sin condensado.

Dentro de los parámetros que se podrían utilizar en la selección rápida de materiales comerciales para tratar reducir la desgasificación son la temperatura de transición vítrea (T_g) debe ser mayor a la temperatura de aplicación en la región del faro, aunque no garantiza la eliminación de gases del producto, ya que implica tomar en cuenta la variable de tiempo de sostenimiento; otro parámetro es la absorción de humedad del material, cuya propiedad implica tomar en cuenta la difusión de líquidos y gases que juegan un papel importante en la permeabilidad del material [63-65, 76].

8.2.- Recomendaciones

Analizar muestras de los materiales a 150°C por termogravimetría (TGA) isoterma con una rampa de calentamiento de 10°C/min que cumpla con las condiciones de la prueba de validación de producto SAE/USCAR-15, siendo este la prueba oficial para un portalámparas de iluminación automotriz. Y poder comparar los resultados que se realizaron bajo las condiciones similares al faro de 220°C.

Diseñar un dispositivo de confinamiento adecuado para un sustrato de vidrio con las dimensiones (30x30mm) requeridas por el espectrofotómetro UV-vis-NIR 5000 VARIAN (175-3300nm) que permita un mejor acoplamiento a la apertura del detector.

De igual forma, realizar mediciones con espectroscopia de UV visible sobre las concentraciones de VOCs de los materiales obtenidos por calentamiento del material a 150°C con el dispositivo de confinamiento, con el propósito de comparar estos resultados con los ya realizados a 220°C.

Generar una base de datos sobre el rendimiento de los materiales y de los portalámparas a la desgasificación por espectroscopia de UV visible correlacionando la cantidad de concentraciones de VOCs condensados en el sustrato de vidrio con la transmitancia de luz visible. El análisis con los materiales en forma de resina virgen granulada a diferentes temperaturas, por ejemplo, a 100°C, 150°C y 200°C sumado a lo ya realizado en este trabajo de 220°C, permitirá una mejor selección del material de acuerdo a las condiciones del faro donde se desempeñará el portalámparas, esto para futuros proyectos de la empresa. Y para los portalámparas evaluar la desgasificación con los bulbos correspondientes y mediante espectroscopia de UV visible establecer el rendimiento actual que sirva como base para cambios de diseño posteriores y también sirva para controlar las condiciones de acondicionamiento en aquellos portalámparas fabricados con poliamidas después de la inyección.

Incluir al estudio otras poliamidas con mayor contenido de fibra de vidrio (30%, 40% y 50%) y otros materiales utilizados en CEMM MEX.

Otros factores que se omitieron en este trabajo fue el análisis de la difusión de gases en los materiales, la velocidad de desgasificación, el cambio de volumen libre por efecto de la temperatura y la morfología del material; sería muy interesante conocer estos parámetros y su influencia en la desgasificación en materiales plásticos, valores que pueden permitir una formulación sobre un material base como las poliamidas añadiendo aditivos como nanoarcillas que mejoran las propiedades barreras.

Referencias

- [1] Jesús Anselmo Moreno Armendáriz. (2016, febrero). Metodología para validación de diseño de portalámparas automotriz mediante elemento finito y pruebas vibratorias, Tesis de maestría en ciencias de la ingeniería automotriz.
- [2] Strong, John (1938). Procedures in Experimental Physics. Bradley, IL: Lindsay Publications., Chapter 3.
- [3] B. Schläppi, et al. (2010). Influence of spacecraft outgassing on the exploration of tenuous atmospheres with in situ mass spectrometry. Res., 115, A12313, doi:10.1029/2010JA015734.
- [4] DuPont™ Kalrez. (2005). Outgassing Characterization of Elastomeric Seals Used in Semiconductor Wafer Processing: volume 1. Technical Literature: Paper presented at AVS Symposium.
- [5] DuPont™ Kalrez. (2009). Outgassing Characterization of Elastomeric Seals Used in Semiconductor Wafer Processing: volume 2. Technical Literature: Paper presented at AVS Symposium.
- [6] L. N. Dinh, J. Sze, M. A. Schildbach, S. C. Chinn, R. S. Maxwell, P. Raboin, W. McLean II. (2008). Vacuum Outgassing of High-Density Polyethylene. Journal of Vacuum Science and Technology. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, Ca, USA. SciTech Connect.
- [7] G. Lewin. (1965). Fundamentals of Vacuum Science and Technology. McGraw Hill
- [8] Inc.ASTM International. (1995). ASTM E 595-3: Standard Test Method for Total Mass Loss and Collected Volatile Condensable Materials from Outgassing in a Vacuum Environment. American Society for Testing and Materials.
- [9] ASTM International. (2008). ASTM E1131-08: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry American Society for Testing and Materials.

- [10] HELLA S.A. La tecnología de la luz conocimientos técnicos para el profesional del taller, HELLA KGaA Hueck & Co., Lippstadt, 9Z2 999 431-337 SCH/10.11/1.0, Printed in Germany.
- [11] International Electrotechnical Commission. (2005). Lamp caps and holders together with gauges for the control of interchangeability and safety - Part 2: Lampholders (IEC 60061-27005-105-2).
- [12] Johan Brunberg, Mikael Aspelin. (2011). CFD Modelling of Headlamp Condensation. Master's Thesis in Automotive Engineering, Department of Applied Mechanics. Division of Vehicle Engineering and Autonomous Systems, Chalmers University of Technology, ISSN 1652-8557.
- [13] Incropera, Dewitt, Bergman, Lavine. Fundamental of heat and mass transfer. Sixth edition.
- [14] Yuvaraj.C, Sangeetha.N, Ashok kumar.R, Naveenkumar.U. (2015, April). Condensation and Radiation Modeling of an Automotive Headlamp. International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET). Volume 3 Issue IV, ISSN: 2321-9653.
- [15] Dr. Rüdiger Bluhm, Dr. Andreas Eipper, Ignacio Fitta. (2008). High-performance Plastics in Headlights. Engineering Plastics Europe Division of BASF AG.
- [16] Marianne Gilbert. (2017). Brydson's Plastics Materials. Elsevier Ltd, 8th Edition.
- [17] Elida Hermida. (2011). Polímeros: guía didáctica. Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
- [18] Subhash Mahajan. (2001). Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier Ltd.
- [19] P.K. Mallick. (2010, March). Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles. University of Michigan-Dearborn, USA. Elsevier Editorial.

- [20] R. J. Gaymans, T.E.C. Van Utteren, J.W.A Van Den Berg, J. Schuyer. (1977). Preparation and Some Properties of Nylon 46. Twente University of Technology, P.O. Box 21 7, Enschede.
- [21] DSM Engineering plastics. Stanyl 46: general information on applications, processing and properties.
- [22] I.B. page. (2000). Polyamides as engineering themoplastic materials. Volume 11, number 1 ISSN:0889-3144. Smithers Rapra Technology Editorial.
- [23], Hermida, E.B. (2008). Módulo de Materiales Poliméricos – Guía Didáctica. Instituto Sábato.
- [24] F.C. Campbell. (2010). Structural Composite Materials. ASM International.
- [25] Frederick T. Wallenberger, James C. Watson, Hong Li (2001). Glass Fibers. ASM Handbook, Vol. 21: Composites. PPG Industries, Inc.
- [26], Hull y T.W.Clyne. (1996). An introduction of composite materials, Cambridge.
- [27] F.C. Campbell. (2006). Manufacturing Technology for aerospace structural. Elsevier Ltd.
- [28] Satyendra Kumar. (2001). Liquid Crystals. Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions, Cambridge University Press.
- [29] Xin-Jiu Wang, Qi-Feng Zhou. (2004). Liquid Crystalline Polymers, World Scientific Publisch Co.
- [30] Michael R. Fisch. (2004). Liquid Cristals, Laptops and Life. World Scientific Publisch Co.
- [31] Weiss, R. A., C. K. Ober eds. (1990). Liquid Crystalline Polymers. ACS Symposium Series 435, ACS, Washington D.C.
- [32] Donald, A. M., A. H. Windle. (1992). Liquid Crystalline Polymers. Cambridge University Press, Cambridge.
- [33] Plate, N. A., ed. (1993). Liquid-Crystal Polymers. Plenum, New York.

- [34] La Mantia, L. P. (1993). Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends. Echnomic, Lancaster.
- [35] Carfagna, C., ed. (1994). Liquid Crystalline Polymers. Pergamon, Oxford.
- [36] M. Barón. (2001) Pure applied chemistry. 73, 5, 845–895.
- [37] J. W. Goddby, G. W. Gray. (1999). Handbook of liquid Crystals. VCH, Weinheim.
- [38] C.K. Ober, R. A. Wells. (1990). Current topics in liquid crystalline polymers. Department of materials science and engineering. Cornell university, Ithaca, NY 14853.
- [39] Laurence W. McKeen. (2006). Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide. William Andrew Inc Edition. ISBN 978-0-8155-1522-7.
- [40] Myer Kutz. (2011). Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials. Elsevier Inc. ISBN 978-1-4377-3514-7.
- [41] William D. Calliester, Jr. (2007). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2. Editorial Reverte, tercera edición.
- [42] B. P. Bustamante. (1994). La degradación de los plásticos. Revista universidad EAFIT, vol. 30, nº 94, pp. 67-86.
- [43] M. Elgegren, G. J. Tiravantia, B. A. Ortiza, M. E. Oteroa, F. Wagnerb, D. A. Cerróna, J. Nakamatsu. (2012). Reciclaje químico de desechos plásticos. Revista de la sociedad química del Perú, vol. 78, nº ISSN 1810-634X, pp. 105-119.
- [44] M. G. Prolongo. (1996). Propiedades químicas y físicas de polímeros de elementos estructurales con materiales poliméricos. Coruña, UNIVERSIDADE DA CORUÑA, pp. 66-95.
- [45] Katherine Curran, Matija Strlic. (2015). Polymers and volatiles: Using VOC analysis for the conservation of plastic and rubber objects. Centre for Sustainable Heritage, University College London, London, UK

- [46] Rafael Font. (2018). Chapter 9: Decomposition of organic wastes: thermal analysis and evolution of volatiles. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 6. University of Alicante, Alicante, Spain.
- [47] Beatriz Posada Bustamante. La degradación de los plásticos. Revista Universidad Eafit.
- [48] Craig L. Beyler and Marcelo M. Hirschler. Section one, Chapter 7: Thermal Decomposition of Polymers.
- [49] Alberto Ballistreri, Domenico Garozzo, Mario Giuffrida, Pietro Maravigna, Giorgio Montaudo. (1986, March). Thermal Decomposition Processes in Aliphatic-Aromatic Polyamides Investigated by Mass Spectrometry. Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, 95125 Catania, Italy, and Istituto per la Chimica e la Tecnologia dei Materiali Polimerici, Consiglio Nazionale delle Ricerche, 95125 Catania, Italy.
- [50] Bernard G. Achhammer, Frank W. Reinhart, Gordon M. Kline. (1951, May). Mechanism of the degradation of polyamides. Journal of Research of the National Bureau of Standards.
- [51] K.P. Pramoda, T.S. Chung, S.L. Liu, H. Oikawa, A. Yamaguchi. (1999). Characterization and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymers. Institute of Materials Research and Engineering, National University of Singapore. Department of Chemical and Environmental Engineering, National University of Singapore.
- [52] Renato Matroniani, Shu Hui Wang. (2017). Degradación térmica de sistemas de polímeros con un segmento de oligoéster cristalino líquido. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Escuela Politécnica, Universidad de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil.
- [53] Ellis, G., Marco, C., del Pino, J., y Gómez, MAJ (1998). Estabilidad térmica y mecanismo de degradación para dos poliésteres de cristal líquido de cadena principal: un estudio TG-MS. Diario de análisis térmico y calorimetría.

- [54] McNeill, IC, Zulfiqar, M., y Kousar, T. (1990). Una investigación detallada de los productos de la degradación térmica del poliestireno. Degradación y estabilidad de polímeros.
- [55] Gabriela Lisaa, Corneliu Hamciucb, Elena Hamciucb, Nita Tudorachib. (2016, 1 February). Thermal and thermo-oxidative stability and probable degradation mechanism of some polyetherimides. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Institute of Macromolecular Chemistry, Romania.
- [56] X. Yang, E. Jia, G. Ye, J. Xu, Thermal degradation behavior and probable mechanism of aromatic poly (1,3,4- oxadiazole) fibers, Polym. Bull. 72 (2015)1067–1080.
- [57] G.F.L. Ehlers, K.R. Fisch, W.R. Powell. Studies of the breakdown mechanism of polymers. VII The thermal decomposition of a polyhydrazide and of polyoxadiazoles, Technical report AFML-TR-72-67, (1972).
- [58] X.-G. Li, M.-R. Huang, B. He, Y.-L. Yang, High-resolution thermogravimetry of polyphenylene sulfide film under four atmospheres, J. Appl. Polym. Sci. 83(2002) 2053–2059.
- [59] Robert J. Ouellette, J. David Rawn. (2015). Principles of Organic Chemistry. Department of Chemistry. The Ohio State University, Towson University. Elsevier Inc. ISBN 978-0-12-802444-7.
- [60] Pablo Resindez García. (1974). Estudio de la degradación térmica en polímeros comerciales. Instituto Politécnico Nacional.
- [61] Laura María Aranzazu Ríos, Paula Victoria Cárdenas Muñoz, Juan Manuel Cárdenas Giraldo, Guillermo Humberto Gaviria, Andrés Felipe Rojas González, Javier Ignacio Carrero Mantilla. (2012). Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión. Revista Ingenierías Universidad de Medellín.
- [62] Francisco Vilaplana, Marta Martínez Sanz, Amparo Ribes Greus, Sigbritt Karlsson. (2010, 15 January). Emission pattern of semi-volatile organic compounds from recycled

styrenic polymers using headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* Volume 1217, Issue 3, Pages 359-367.

[63] SS Cox, JC. Little, 2005, AT Hodgson. Effect of glass transition temperature on volatile emissions from polymer materials. Department of Civil and Environmental Engineering.

[64] Sperling L. (1992). *Introduction to Physical Polymer Science*. 2nd Edition; John Wiley & Sons: New York. Tshudy JA. 1998, Personal communication.

[65] Crank J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. 2nd Edition, pp. 44-49. Oxford University Press, New York.

[66] Tomasz Targosinski Ph. D. Eng. (2015, October). Reg. 112 optional Class B1 headlamp. Motor Transport Institute.

[67] Groupe UTCAC CERAM. (2014, October). ECE R112 & R123: Conditions on the luminous flux of light sources.

[68] United Nations Economic Commission for Europe (UNECE). (1998). ECE R98: Headlamps equipped with gas-discharge light sources. World Forum for Harmonization of Vehicle Regulations.

[69] SAE J1383 (1985, April). Performance Requirements for Motor Vehicle Headlamps. The United States of America.

[70] Federal Motor Vehicle Safety Standard 108 (FMVSS 108). (2012, January). Lamps, Reflective Devices, and Associated Equipment. TECHNICAL STANDARDS DOCUMENT No. 108, Revision 5R.

[71] Canada Motor Vehicle Safety Standard 108 (CMVSS 108). (2015). Lighting Systems and Reflective Devices.

[72] Andreas Tikwe. (2016). VW 80191: Temperature Measurement of Headlamps, Maximum Temperatures. Volkswagen Group's Standards departments.

- [73] 978-0-7680-3394-6, I. (Febrero, 2010). Specification for Testing Automotive. (SAE/USCAR-15 Revision 3).
- [74] R. Levaillant, JP. Dubois, J. Ortiz, A. Lozano. (1997). Testing Method: Out-Gassing Temperature Measurement. Valeo Lighting systems.
- [75] ASTM Standards International. (2008, october). ASTM E 1131-08: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.
- [76] Struik, L.C.E. (1978). Physical ageing in amorphous polymers. Elsevier, Amsterdam.

Índice de Figuras

Figura 65.- Ejemplos de portalámparas y conectores para el interior y exterior de iluminación automotriz fabricados en la empresa CEMM MEX [1].....	3
Figura 66.- Mecanismos de desgasificación de un material en vacío: el esquema representa el material volátil en forma de pequeñas moléculas transportándose a través del material hasta ser expulsado al vacío [7].....	10
Figura 67.- Ejemplo de un faro de iluminación automotriz con arnés y portalámparas CEMM MEX [elaboración propia].....	13
Figura 68.- Vista frontal de un faro sin la lente exterior [elaboración propia].....	14
Figura 69.- Reflector: desviación de la luz a través de prismas, y dispersión de la luz a través de ópticas cilíndricas en el difusor: 1) reflector, 2) fuente luminosa, 3) pantalla de irradiación, 4) difusor [10].....	15
Figura 70.- Partes de un portalámparas de iluminación automotriz [1].....	16
Figura 71.- Portalámparas de iluminación automotriz CEMM MEX fabricados con: a) PA46, b) PA46 GF15, c) LCP y d) PEI GF10 [elaboración propia].....	17
Figura 72.- Regiones de velocidades A, B y C con altas temperaturas [12].....	18
Figura 73.- Comparación entre los patrones de espesor de la película de condensación para la simulación frente a la prueba del túnel climático [12].....	19
Figura 74.- Mecanismos de transferencia de calor en un faro de iluminación automotriz [13].	19
Figura 75.- Monómeros 1,4 diaminobutano (DAB) más ácido adípico formando politetrametileno adipamia el copolímero denominado poliamidas 46 y su representación esquemática con una cadena polimérica diferenciada del monómero [16].....	22

Figura 76.- Clasificación de los polímeros [elaboración propia].....	23
Figura 77.- Polímeros de acuerdo a su composición química; homopolímeros, copolímero aleatorio, copolímero alternado, copolímero en bloques [18].....	23
Figura 78.- Grafica piramidal de la clasificación de los termoplásticos de ingeniería: amorfos y semicristalinos [19].....	24
Figura 79.- Estructura química de las poliamidas: PA6, PA66 y PA46 [21].....	26
Figura 80.- Comparativa de la cristalización con y sin agente nucleante [23].....	30
Figura 81.- Efecto en la resistencia de las fibras de vidrio en función al diámetro [26].....	31
Figura 82.- Tipos de cristales líquidos poliméricos, de cadena principal (a y b), de cadena lateral (c y d) y (e) representación esquemática de polímeros de cristal líquido combinados (con grupos mesogenos en cadena principal y lateral) [28-34].....	33
Figura 83.- Vectra A-950 (HNA y HBA) [38].....	34
Figura 84.- Vectra B-950, es el único LCP termotrópico disponible comercialmente que contiene enlaces amida en la cadena principal del polímero, consiste en 60/20/20% en moles de ácido 6-hidroxi-2-naftoico, TA y 4-aminofenol [38].....	34
Figura 85.- Estructura química de PEI BPADA – MPD (serie Ultem 1000) [40].....	35
Figura 86.- Escisión de cadena al azar [42].....	38
Figura 87.- Depolimerización de poliamidas 6 (PA6) [43].....	40
Figura 88.- Degradación térmica de una muestra de polieterimida mediante la eliminación de grupo lateral con las escisiones en a y b [44].....	40
Figura 25.- Zonas de temperatura-tiempo de estabilidad térmica de polímeros [44]: zona 1: polimetilmetacrilato, poliestireno, policloruro de vinilo, polietileno de baja densidad; zona 2: poliamidas, policarbonato, polietileno de alta densidad, polipropileno, poliuretano; zona 3: policloro de trifluoretileno; zona 4: polisulfonas, polioxido de fenileno, polímero de cristal líquido; zona 5: resinas fenólicas, resinas epoxi, teflón; zona 6: polibenzoimidazol,	

polifenilenos, siliconas reticuladas; zona 7: poliimidas, polieterimida.	42
Figura 89.- Cambios físicos y químicos durante la descomposición térmica [48].	44
Figura 90.- Producción de ciclopentanona como material volátil por reacción química de muestra 4409 (PA 66/610/6) resultado de su descomposición térmica [50].	48
Figura 91.- Curvas TG y DTG de las muestras de polieterimidas, a (aire) y b (helio) [55].	49
Figura 92.- Espectro FTIR de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) obtenidos durante la descomposición térmica de polieterimidas [55].	51
Figura 93.- Representación esquemática de movimiento segmental involucrado en la Tg [61].	52
Figura 94.- Esquema de la metodología general [elaboración propia].	54
Figura 95.- Modelo de faro de iluminación automotriz utilizado para evaluar las temperaturas internas [elaboración propia].	56
Figura 96.- Imagen térmica: distribución de calor en un bulbo T20 ámbar después de ser energizado por 60 minutos, indicando la temperatura máxima 204.6°C en el centro del filamento y distribuyendo el calor de forma descendente hacia la base del bulbo [elaboración propia].	58
Figura 97.- a) Localización del termopar tipo J en el portalámparas. b) Termopar tipo J (modelo kapton Tmax 315°C) [elaboración propia].	59
Figura 98.- Cámara climática marca Cincinnati modelo CV-32-6-6-SC/AC [elaboración propia].	59
Figura 99.- Faro de iluminación automotriz colocado en posición de 90°C dentro de la cámara climática [elaboración propia].	60
Figura 100.- Registro de temperaturas del faro de iluminación automotriz: a) datalogger KRYPTONi_8xTH y b) grafica DEWESoft X2 [elaboración propia].	60

Figura 101.- Dispositivo de confinamiento para la prueba de liberación de gases SAE/USCAR-15 [73].....	62
Figura 102.- Limpieza y verificación de partes del dispositivo de confinamiento: a) Sustrato de vidrio de muestreo y b) Contraparte del portalámparas [elaboración propia].....	63
Figura 103.- Montaje de los dispositivos de confinamiento para arranque de la prueba de desgasificación SAE/USCAR-15 dentro de la cámara climática [elaboración propia].....	64
Figura 104.- Dispositivo de calentamiento para evaluar visualmente la condensación de gases de acuerdo a método interno CEMM MEX [74].....	65
Figura 105.- Muestras de resina virgen de PA46 y PA46 GF15 en forma de pellets [elaboración propia].....	66
Figura 106.- Muestras de PEI GF10 cortadas a partir del portalámparas [elaboración propia].....	66
Figura 107.- Malla metálica dentro del dispositivo de calentamiento para soporte de la muestra y sustrato de vidrio [elaboración propia].....	67
Figura 108.- Ubicación del punto más caliente del bulbo H1 mediante imagen térmica [elaboración propia].....	67
Figura 109.- Termopar y placas aislantes del dispositivo de liberación de gases [elaboración propia].....	68
Figura 110.- Ensamble del dispositivo de confinamiento [elaboración propia].....	68
Figura 111.- Ejemplo de medición visual de desgasificación [elaboración propia].....	69
Figura 112.- Aspecto de los niveles de condensado de la prueba de liberación de gases [74]...70	

Figura 113.- Espectrofotómetro utilizado para medición de transmitancia de U-Vis [elaboración propia].....	72
Figura 114.- a) Desgasificación de PA46 por calentamiento a 220°C durante 20 minutos. b) Colocación del sustrato de vidrio con condensado de VOCs dentro del espectrofotómetro alineado a la apertura de haz de luz para su medición [elaboración propia].....	73
Figura 115.- Perfil de temperaturas internas del faro obtenidos durante la prueba física de simulación de servicio: región A (volumen de confinamiento de 1,287cm ³) utilizó un bulbo bi-filamento de color ámbar de 21W; la región B (volumen de confinamiento de 1,452cm ³) usó un bulbo monofilamento claro de 60W; región C (volumen de confinamiento 6,800cm ³) con bulbo monofilamento de 55W; y la región D (volumen de confinamiento de 180cm ³) con bulbo monofilamento de 5W [elaboración propia].....	76
Figura 116.- Zonas de condensado por desgasificación en el reflector después de ser energizado el faro de iluminación automotriz sometido controlando las condiciones de entorno a 23+/-5°C en una cámara climática [elaboración propia].....	77
Figura 117.- Perfil de temperaturas de los dispositivos de confinamiento (A “45mm” y B “65mm”) de la prueba de desgasificación SAE/USCAR-15: portalámpara a (dispositivo B) con bulbo mono filamento de 24W, portalámpara b (dispositivo B) con bulbo bi filamento de 55W, portalámpara c (dispositivo A) con bulbo mono filamento de 21W y portalámpara d (dispositivo A) con bulbo mono filamento de 5W [elaboración propia].....	78
Figura 118.- Condensación de VOCs a partir de la degradación de portalámparas fabricados con PA46 (a), PA46 con 15% de fibra de vidrio (b), LCP (c) y PEI GF10 (d) [elaboración propia].....	79
Figura 119.- Muestras del concentrado de VOCs sobre el sustrato de vidrio obtenidos para determinar la temperatura mínima del proceso inicial de desgasificación de PA46 (M1: nivel 3 y M2: nivel 2) y PA46 GF15 (M1, M2: nivel 2) [elaboración propia].....	82
Figura 120.- Muestras del concentrado de VOCs sobre el sustrato de vidrio obtenidos para determinar la temperatura mínima del proceso inicial de desgasificación de LCP (M1, M2: nivel 2) y PEI GF10 (M1: nivel 3 y M2: nivel 1) [elaboración propia].....	83

Figura 121.- Termogramas de DSC de 2do calentamiento de PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10 temperatura de transición vítrea y fusión [elaboración propia].....	84
Figura 122.- Curvas de enfriamiento (temperatura de cristalización) obtenidas por DSC de PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10: el PEI GF10 es amorfo, la adición de 10% de fibra de vidrio no se refleja en el termograma, no presenta temperatura de cristalización [elaboración propia].....	85
Figura 123.- Termograma de PA46 por análisis termogravimétrico dinámico (temperatura ambiente a 800°C) [elaboración propia].....	87
Figura 124.- Termograma de PA46 GF15 obtenido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y su respectiva derivada [elaboración propia].....	88
Figura 125.- Termograma de LCP por análisis termogravimétrico dinámico (temperatura ambiente a 800°C) [elaboración propia].....	89
Figura 126.- Termograma de PEI GF10 por análisis termogravimétrico dinámico (temperatura ambiente a 800°C) [elaboración propia].....	90
Figura 127.- Termogramas de TGA isoterma a 220°C de los materiales PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10 [elaboración propia].....	93
Figura 82.- Porcentaje de transmitancia en el espectro visible (longitud de onda 400-700nm) de un vidrio cero condensado de VOCs.....	94
Figura 66.- Porcentaje de transmitancia en el espectro visible (longitud de onda 400-700nm) de los materiales plásticos: a) PA46, b) PA46 GF15, c) LCP y d) PEI GF10 [elaboración propia].....	95
Figura 67.- Porcentaje de transmitancia en el espectro visible (longitud de onda 400-700nm) de acuerdo a la condensación de VOCs en el sustrato de vidrio de los materiales plásticos a 220°C por 20 min de calentamiento: PA46 redujo un 32.11% de transmitancia y PEI GF10 solo el 1.58% [elaboración propia].....	96

Figura 68.- Cromatograma de gases de la muestra de poliamidas 46 a 220°C [elaboración propia].....	97
Figura 69.- Cromatograma de gases de la muestra de poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio a 220°C [elaboración propia].....	97
Figura 70.- Cromatograma de gases de la muestra polímero de cristal líquido a 220°C [elaboración propia].....	98
Figura 71.- Identificación de ciclopentanona a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].	99
Figura 72.- Identificación de ciclohexano a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].	99
Figura 73.- Identificación de tolueno a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].	100
Figura 74.- Identificación de ciclohexeno a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].....	100
Figura 75.- Identificación de ciclopentanona a partir de su espectro de masas derivado de poliamidas 46 con 15% de fibra de vidrio por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].....	101
Figura 76.- Identificación de fenol a partir de su espectro de masas derivado del polímero de cristal líquido por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].....	101
Figura 77.- Identificación de ácido propanoico, 2-metil-, 2,2-dimetil-1- (2-hidroxi-1-metiletil) propil éster a partir de su espectro de masas derivado del polímero de cristal líquido por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].	102

Figura 78.- Identificación de palmitato de isopropilo a partir de su espectro de masas derivado del polímero de cristal líquido por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].	102
Figura 79.- Identificación de Ftalato de bis (2-etilhexilo) a partir de su espectro de masas derivado del polímero de cristal líquido por la descomposición térmica a 220°C [elaboración propia].....	103
Figura 80.- Identificación de oxígeno a partir de su espectro de masas presentes en las muestras de PA46, PA46 GF15 y LCP [elaboración propia].	103
Figura 81.- Identificación de nitrógeno a partir de su espectro de masas presentes en las muestras de PA46, PA46 GF15 y LCP [elaboración propia].	104

Índice de Tablas

Tabla 1.- Comparación de técnicas para la evaluación de desgasificación en materiales [5].	9
Tabla 2.- Propiedades de las poliamidas PA46 y PA46 GF15 [elaboración propia].....	27
Tabla 3.- Comparación de las propiedades de algunas poliamidas alifáticas [22].	28
Tabla 4.- Propiedades de poliamidas relacionado al contenido de grupo amida [22].	29
Tabla 5.- Óxidos que componen las fibras de vidrio E y S [25].....	31
Tabla 6.- Propiedades típicas de las fibras de vidrio [27].....	32
Tabla 7.- Propiedades de polímero de cristal líquido termotropico (LCP) [elaboración propia].	35
Tabla 8.- Propiedades de la polieterimida (PEI GF10) [elaboración propia].	36
Tabla 9.- Compuestos orgánicos volátiles obtenidos en las muestras experimental 10 y 12 de poliamida por GC/MS [50].....	46
Tabla 10.- Dimensiones de las regiones del faro de iluminación automotriz [elaboración propia].....	57
Tabla 11.- Bulbos utilizados en el faro de pruebas de medición de temperaturas internas [elaboración propia].....	58
Tabla 12.- Dispositivos de confinamiento de acuerdo al bulbo en los portalámparas a, b, c y d [elaboración propia].....	63

Tabla 13.- Criterios de clasificación por niveles de condensado de la prueba de liberación de gases [elaboración propia].	69
Tabla 14.- Resumen de resultados de las temperaturas mínimas de condensación de VOCs observadas en las segundas muestras (M2) y las temperaturas de la primer muestra (M1) de PA46, PA46 GF15, LCP y PEI GF10: se clasifico en niveles por apariencia del condensado de gases en el sustrato de vidrio, cuya evaluación fue bajo luz ambiental; todas las muestras fueron resina virgen granulada excepto la muestra de PEI GF10 tomada a partir de trozos de portalámparas, debido a que esta pieza no se inyecta en la planta [elaboración propia].	81
Tabla 15.- Resumen de las temperaturas características (Tg y Tm) de las muestras empleadas en el presente trabajo.	85
Tabla 16.- Regiones de las transiciones de primer orden (temperatura de cristalización) [elaboración propia].	86
Tabla 17.- Resumen de la pérdida de peso de los materiales calentados a una velocidad de 10°C/min donde se acondicionó de temperatura ambiente a 600°C bajo una atmosfera inerte de nitrógeno (N2) y de 600 a 800°C en atmosfera de oxigeno (O) [elaboración propia].	91
Tabla 18.- Análisis TGA isoterma: pérdida de masa a 220°C [elaboración propia].	93